

*Linden*



**OVER NITREERINGSPRODUCTEN  
VAN TETRAHYDROCHINOLINE-  
DERIVATEN.**

**G. C. A. VAN DORP.**



OVER NITREERINGSPRODUCTEN  
VAN TETRAHYDROCHINOLINEDERIVATEN.



# OVER NITREERINGSPRODUCTEN VAN TETRAHYDROCHINOLINEDERIVATEN.

---

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE,

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

Prof. Dr. H. KAMERLINGH ONNES,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

VOOR DE FACULTEIT TE VERDEDIGEN

op Zaterdag 20 Februari 1904, des namiddags te 4 ure,

DOOR

GERARD CAREL ADRIAAN VAN DORP,

GEBOREN TE ARNHEM.

---

LEIDEN,  
J. J. GROEN & ZOON.  
1904.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

*Aan mijne Moeder en  
aan de Nagedachtenis van mijnen Vader.*



## INDEELING.

---

|                                                                                                   | Blz. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Inleiding . . . . .                                                                               | 1    |
| Overzicht der oxydatiemiddelen bij chinoline en zijne<br>derivaten gebruikt. . . . .              | 7    |
| Oxydatie met kaliumpermanganaat in alkalische oplossing                                           | 7    |
| Oxydatie met kaliumpermanganaat in zure oplossing . .                                             | 17   |
| Oxydatie's met andere oxydatiemiddelen . . . . .                                                  | 19   |
| Resultaten der oxydatie van dinitrotetrahydrochinoline-<br>aethylurethaan . . . . .               | 22   |
| Beschrijving der bereide verbindingen . . . . .                                                   | 34   |
| 1.2.3.4-Tetrahydrochinoline-1-carbonzure aethylester . .                                          | 34   |
| 6-(?) Nitro-1.2.3.4-tetrahydrochinoline-1-carbonzure aethyl-<br>ester . . . . .                   | 36   |
| 6-(?) Nitro-1.2.3.4-tetrahydrochinoline . . . . .                                                 | 39   |
| 6.8-Dinitro-1.2.3.4-tetrahydrochinoline-1-carbonzure aethyl-<br>ester . . . . .                   | 40   |
| 6.8-Dinitro-1.2.3.4-tetrahydrochinoline . . . . .                                                 | 41   |
| 6.8-Dinitrochinoline . . . . .                                                                    | 43   |
| $\beta$ -[3.5-Dinitro-2-aminomierenzure aethylester] phenylpro-<br>pionzuur . . . . .             | 46   |
| $\beta$ -[3.5-Dinitro 2-aminomierenzure aethylester] phenylpro-<br>pionzure aethylester . . . . . | 49   |

## VIII

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.8-Dinitro-1.2.3.4-tetrahydro-2-ketochinoline . . . . .                        | 50 |
| $\beta$ -[3.5-Dinitro-2-hydroxy] phenylpropionzuur . . . . .                    | 52 |
| 3.5-Dinitro-2-aminobenzoëzuur . . . . .                                         | 54 |
| 1.2.3.4-Tetrahydrochinoline-1-carbonzure methylester . . .                      | 58 |
| 6.8-Dinitro-1.2.3.4-tetrahydrochinoline-1-carbonzure methyl-<br>ester . . . . . | 59 |
| 1-Phenylsulfon-1.2.3.4-tetrahydrochinoline. . . . .                             | 60 |
| 6.8-Dinitro-1-phenylsulfon-1.2.3.4-tetrahydrochinoline ✓ .                      | 60 |
| 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydrochinoline-1-carbonzure methyl-<br>ester . . . . .    | 62 |
| 1-Phenylsulfon-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrochinoline. . .                        | 63 |
| Stellingen. . . . .                                                             | 65 |

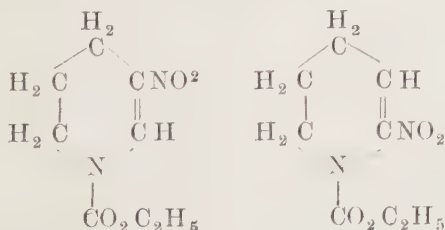
## INLEIDING.

---

SCHOTTEN onderzocht <sup>1)</sup> de werking van rookend salpeterzuur op piperidine-aethylurethaan. Hij verkreeg, zoo hij, om het salpeterigzuur weg te nemen, ureum toevoegde, een lichaam  $C_5H_7NO_2NCOOC_2H_5$  d.w.z. aan het piperidine-aethylurethaan waren twee waterstofatomen weggeoxydeerd, dan nog één waterstofatoom door  $NO_2$  vervangen. Liet hij de voorzorg: ureum toe te voegen, achterwege, dan verkreeg hij een zuur

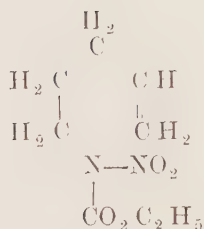


Hij toonde niet aan, of dit zuur uit de nitroverbinding ontstond en gaf evenmin zijne opbrengsten op, uit welke men hierover een besluit zou kunnen trekken. Neemt men evenwel aan, dat werkelijk zijne nitroverbinding tot dat zuur geoxydeerd wordt, dan zou men voor haar een van de volgende formules moeten aannemen:



<sup>1)</sup> B.B. XVI p. 644.

of ook



Deze laatste formule wordt evenwel door de opmerkingen van FRANCHIMONT en KLOBBIE <sup>1)</sup> onwaarschijnlijk gemaakt, waar zij zeggen de overeenkomstige methylverbinding niet door ammoniak in een nitramine en urethaan te kunnen ontleden; eene reactie, die bij alle nitro-urethanen gelukte. Het was mogelijk, dat het nitramine hun ontglipte, maar het urethaan hadden zij moeten vinden.

FRANCHIMONT had n.l. deze onderzoeken in aansluiting aan die over de werking van het reële salpeterzuur op amiden weder opgenomen en onderzocht met KLOBBIE, VAN ERP en TAVERNE de werking van dit zuur op piperidine en verschillende piperididen.

Zij vonden dat, terwijl piperidinenitraat zelf er niet door aangetast wordt, ook niet bij koken <sup>2)</sup>, het oxaalpiperidide <sup>3)</sup> bij gewone temperatuur niet of zeer langzaam aangegrepen wordt, zoo ook het trichloorazijnzuurpiperidide <sup>4)</sup>; dat daarentegen, evenals in het urethaan <sup>5)</sup>, in het picrylpiperidide <sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Rec. VIII p. 301.

<sup>2)</sup> FRANCHIMONT, KLOBBIE Rec. VIII p. 299.

<sup>3)</sup> FRANCHIMONT, VAN ERP Rec. XV p. 68.

<sup>4)</sup> FRANCHIMONT, TAVERNE Rec. XV p. 71.

<sup>5)</sup> FRANCHIMONT en KLOBBIE Rec. VIII p. 301.

<sup>6)</sup> FRANCHIMONT en TAVERNE Rec. XV p. 75.

twee H atomen weggeoxydeerd worden en dan nog eene  $\text{NO}_2$  in den kern gebracht wordt. Waarschijnlijk worden het diaethylpicramide en diaethylurethaan door het salpeterzuur eerst geoxydeerd tot verbindingen met de rest  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \text{C}(\text{OH})\text{H} \text{CH}_3$ , welke zich ontleedt tot  $\text{C}_2\text{H}_5 \text{NH}-$  en aethanaal. Men kan zich voorstellen dat bij het piperidine-urethaan de reactie volkomen analoog begint en zich een o-oxypiperidine-urethaan vormt, wat in plaats van bij de N te openen  $\text{H}_2\text{O}$  afsplitst tot een dehydropiperidine-urethaan, waarop dan het salpeterzuur nitreerend werkt.

Verder vonden zij, dat de geheele zuurrest, als door dubbele omzetting, door  $\text{NO}_2$  vervangen wordt bij het benzolsulfon-piperidide <sup>1)</sup> en het piperidine-ureum <sup>2)</sup> en schijnbaar ook bij het acetylpiperidide. Hierbij gaat de reactie evenwel zeer langzaam en daar het nitramine door  $\text{HNO}_3$  ontleed wordt, kon hier in geen geval eene grootere hoeveelheid tegelijk aanwezig zijn. Waar FRANCHIMONT nu niet gepubliceerde, vergeefsche pogingen gedaan heeft, om direkt de constitutie van het nitrodehydropiperidine-urethaan te bepalen, was het, om een beter inzicht omtrent de werking van het salpeterzuur op piperidine-urethaan te verkrijgen, niet ondienstig, het gedrag van piperidinderivaten, waarin H atomen aan de C atomen door resten vervangen waren, of H atomen aan de kern onttrokken waren, of zoowel H atomen aan de C atomen vervangen, als H atomen aan de C atomen onttrokken waren — te onderzoeken. Het laatste

---

<sup>1)</sup> FRANCHIMONT en TAVERNE Rec. XV p. 73.

<sup>2)</sup> FRANCHIMONT en KLOBBIE Rec. VIII p 302 seq.

geval vindt men bij het tetrahydrochinoline, het tetrahydro-isochinoline en ook bij het tetrahydrolepidine en tetrahydrochinaldine en het 3-methyltetrahydrochinoline.

De werking van reëel salpeterzuur op tetrahydrochinoline was nog niet onderzocht.

Wel was de werking van verdund  $\text{HNO}_3$  1 op 2 bekend, dit schijnt het gedeeltelijk te oxydeeren, waardoor salpeterig-zuur ontstaat, zoodat daarnaast een gedeelte in nitrosotetrahydrochinoline omgezet wordt; dit werd aangetoond. Verder ontstond nitronitrosotetrahydrochinoline en na lang verwarmen een zuur, oplosbaar in geconcentreerde anorganische zuren en in alkaliën met de voor chinolzuur karakteristieke bruinroode kleur<sup>1)</sup>.

Is de H aan de stikstof vervangen, dan is iets bekend omtrent de werking van rookend salpeterzuur op methyltetrahydrochinoline (kairoline), wat een dinitrokairoline oplevert, van wegoxydeeren van de H is geen sprake<sup>2)</sup> en van rookend  $\text{HNO}_3$  op benzolsulfontetrahydrochinoline (waaruit een geel lichaam, waarschijnlijk eene nitroverbinding, verkregen werd), en op tetrahydrochinolinemethylurethaan, waaruit een dinitrotetrahydrochinolinemethylurethaan S. P. 174° ontstond<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> HOFFMANN en KÖNIGS B. B. XVI p. 736.

<sup>2)</sup> FEER en KOENIGS B. B. XVIII p. 2390.

<sup>3)</sup> SCHOTTEN en SCHLÖMANN, B. B. XXIV p. 3698—3700. Dit lichaam konden zij niet verzeepen en niet tot een diamine reduceeren. Ik meen, dat deze beide bewerkingen wel met succes te doen zouden zijn, daar ik met reëel salpeterzuur een lichaam S. P. 180° verkreeg, waarvan de analyse op dinitrotetrahydrochinolinemethylurethaan klopte,

Het onderzoek met reëel salpeterzuur begon hier SIMON THOMAS <sup>1)</sup>, die dit op tetrahydrochinoline-ureum liet werken en hierbij een dinitrotetrahydrochinoline-ureum verkreeg, hetwelk door verdunde zuren gemakkelijk tot dinitrotetrahydrochinoline ontleed wordt en met reëel salpeterzuur waarschijnlijk dinitrotetrahydrochinolinenitramide geeft. De plaatsen der nitrogroepen werden niet bepaald.

Nu was het aanvankelijk mijn plan, op voorstel van Prof. FRANCHIMONT, de werking van reëel salpeterzuur op tetrahydrochinoline-aethyl- en methylurethaan en benzolsulfon-tetrahydrochinoline te vergelijken met die op de overeenkomstige derivaten van het tetrahydro-isochinoline.

Toen ik hiermede begon, verkreeg ik uit alle drie mijne tetrahydrochinolinederivaten, door ze beneden 0° in reëel salpeterzuur te brengen, dinitroderivaten. Kwamen zij er mede op hooger temperatuur, dan vond er verdere inwerking plaats, maar ik scheidde geen zuivere producten af, behalve bij het tetrahydrochinoline-aethylurethaan, waar ik doorging, de reactie met verwarmen ondersteunde, en een lichaam verkreeg, S. P. 149°, wat ik niet nader definieeren kon door de geringe hoeveelheid.

Aan het einde van mijn werk meen ik nu te mogen zeggen, dat in al deze gevallen de reactie begint met het invoeren van twee nitrogroepen in de benzolkern op de

---

waarschijnlijk dus hetzelfde als het lichaam van SCHOTTEN. Dit lichaam bleek mij evenals mijn dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan tot dinitrotetrahydrochinoline te ontleden te zijn (zie p. 42), terwijl het mij ook toescheen dat dit laatste urethaan electrolytisch te reduceeren was.

<sup>1)</sup> Recueil X p. 148 seq.

plaatsen 6 en 8, waarna dan mogelijk nog voor de verschillende derivaten specifieke reacties kunnen optreden. A priori was dit moeielijk te zeggen.

Het was mogelijk geweest, dat één nitrogroep of beide in den stikstofring was getreden, of dat waterstof weggeoxydeerd was; tegen dit laatste sprak wel de analyse, maar bij een zoo groot molecuulgewicht in niet zeer scherpe taal, ook sprak er het gedrag van het tetrahydrochinoline-ureum tegenover reëel salpeterzuur in verband met dat van kairoline eenigszins tegen, maar niet afdoende.

Zoo kon men ook meenen, dat de groep  $\text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2$  als een verzadigde zijketen op te vatten was, die niet gemakkelijk door salpeterzuur wordt aangetast. Dit was eene opvatting, die zeer verzwakt wordt door het gedrag van dimethylurethaan en van piperidine-urethaan met salpeterzuur, waarbij juist zulk een verzadigde zijketen wordt aangegrepen.

Op grond van deze overwegingen werd ik tot een nader onderzoek naar de constitutie van het dinitrotetrahydrochinoline-urethaan afgeleid. Ik ging hier te eerder toe over, waar ik meende door eene oxydatie mijn dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan gemakkelijk tot een anthranilzuur-derivaat te kunnen afbreken, hetwelk mij terstond zou inlichten of de nitrogroepen beide, of een van beide, of geen van beide in de benzolkern stonden.

In de literatuur toch worden tal van oxydaties van chinolinederivaten opgegeven, en ik meende hierdoor spoedig een voor mijn doel gepaste methode te kunnen vinden.

Ik laat hier eerst volgen wat ik dienaangaande vond, om daarna mijn eigen pogingen te vermelden.

## Overzicht der Oxydatiemethoden bij Chinoline en zijne derivaten gebruikt.

### Oxydatie met kaliumpermanganaat in alkalische oplossing.

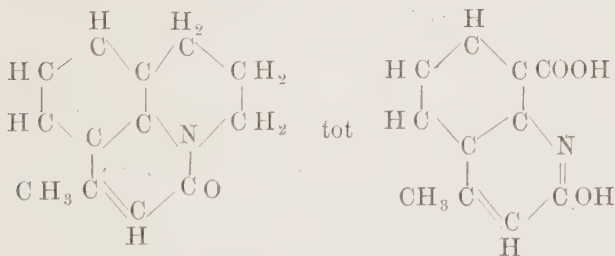
Men vindt in de literatuur, dat chinolinederivaten met kaliumpermanganaat in alkalische oplossing òf tot benzolderivaten òf tot pyridinederivaten geoxydeerd worden.

De oxydatie tot benzolderivaten treedt voornamelijk op bij tetrahydrochinolinederivaten, waarvan de H aan de stikstof door zuurresten vervangen is.

Zoo gaf

acetyltetrahydrochinoline bij oxydatie in de koude met kaliumpermanganaat in waterige oplossing oxalylanthranilzuur <sup>1)</sup>.

Zoo wordt in de warmte



$\alpha_1$ -keto- $\gamma_1$ -methyljuloline  
geoxydeerd <sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> HOFFMAN en KÖNIGS B.B. XVI p. 734. Waarschijnlijk heeft hier eene oxydatie tot oxalylacetanthranilzuur plaats en dit splitst dan azijnzuur af.

<sup>2)</sup> REISSERT B.B. XXIV p. 852.

benzoyltetrahydrochinoline tot benzoylisatinezuur <sup>1)</sup>. Benzoyltetrahydrochinaldine zou in de warmte geoxydeerd benzoylanthranilzuur naast benzoyl-o-aminophenylacrylzuur geven <sup>2)</sup>.

Tetrahydrochinolinemethylurethaan wordt door kaliumpermanganaat in waterige oplossing bij koken vermoedelijk tot isatinemethylurethaan geoxydeerd; de oxydatie in de koude is nog minder opgehelderd <sup>3)</sup>.

Benzolsulfontetrahydrochinoline met  $\text{KMnO}_4$  blijft in

<sup>1)</sup> SCHOTTEN B.B. XXIV p. 772.

<sup>2)</sup> WALTER B.B. XXV p. 1264. Dit is wel wat zonderling als men bedenkt, hoe gemakkelijk een dergelijk zuur aan den dubbelen band door oxydatie verbroken zou kunnen worden. Toch is deze zaak vrij zeker gesteld, doordat WALTER twee Br-atomen addeerde, in het additieproduct Br bepaalde benzoëzuur afsplitste en weer Br bepaalde, terwijl verder het benzoyl-o-aminophenylacrylzuur bij verhitten met zoutzuur op 160 à 180° indol gaf (hoogstens 10 %).

Met dit al voel ik mij nog niet overtuigd en ik vind het niet onmogelijk, dat bij de werking van Br substitutie in plaats van additie heeft plaats gehad, waarbij het optreden van HBr over het hoofd is gezien. Droog hydrocumaarzuur geeft toch reeds met Br in de koude een monosubstitutiederivaat, waar een Br-atoom in de kern is gekomen. (GLASER Ann. 143 p. 341) naast een disubstitutieproduct p. 343, en tyrosine geeft zelfs met broomdampen een disubstitutieproduct (GORUP Ann. 125 p. 281). De substitutie zal naar mij schijnt voor de benzolkern nog vergemakkelijkt worden door de groep  $\text{NH COC}_6\text{H}_5$  welke hier eenigszins werken kan als de groep OH of  $\text{NH}_2$  in phenol en aniline, die buitengewoon gemakkelijk gebromeerd worden.

<sup>3)</sup> SCHOTTEN en SCHLÜMANN, B.B. XXIV p. 3699.

hoofdzaak onveranderd maar geeft iets van een niet verder gekarakteriseerd lichaam en schijnbaar iets benzolsulfonamide <sup>1)</sup>).

Is de waterstof aan de stikstof niet vervangen, dan geeft het tetrahydrochinoline bij oxydatie slechts sporen van anthranilzuur nevens oxaalzuur <sup>2)</sup>. Over het algemeen verloopt deze oxydatie ook met andere oxydatiemiddelen niet glad en B.B. XVI p. 735 zeggen HOFFMANN en KÖNIGS: „eine glatte Ueberführung der hydrirten in die nicht hydrirte Base gelang bisher ebensowenig wie beim Piperidin oder der Tetrahydrocinchoninsäure” <sup>3)</sup>.

Is de pyridinekern niet gehydreerd, dan schijnt zij over het algemeen meer weerstand tegenover waterige KMnO<sub>4</sub> oplossingen te hebben dan de benzolring, tenzij zij door substituenten verzwakt wordt.

Voorbeelden van deze verzwakking van de pyridinekern door de groep OH vinden wij o.a. in de volgende gevallen.

Carbostyryl (1-oxychinoline) geeft met kaliumpermanganaat in water geoxydeerd isatine naast oxalylanthranilzuur <sup>4)</sup>;

parachloorcarbostyryl <sup>5)</sup> parachloorisatine naast een niet onderzocht zuur;

<sup>1)</sup> SCHOTTEN en SCHLÖMANN B.B. XXIV p. 3696.

<sup>2)</sup> HOFFMANN en KÖNIGS B.B. XVI p. 735.

<sup>3)</sup> WEIDEL Monatshefte 1882 p. 72.

<sup>4)</sup> FRIEDLÄNDER en OSTERMAIER B.B. XIV p. 1921. B.B. XV p. 333.

<sup>5)</sup> EINHORN en LAUCH Ann. 243 p. 356.

kynurine (4-oxychinoline) geeft alleen oxalyanthranilzuur <sup>1)</sup>).

Wordt de OH door OCH<sub>3</sub> vervangen, dan schijnt de aantastbaarheid van de stikstofkern iets verminderd (zooals men ook phenolen veraethert om de kern standvastiger tegen oxydatie te maken), maar slechts zooveel, dat de benzolring en de pyridinering ongeveer gelijkelijk aantastbaar zijn en de sterkte der oxydatie die den eenen ring vernietigt, ook den anderen verbreekt.

GEIGY verkreeg slechts koolzuurgas en oxaalzuur uit den carbostyrlmethylaether <sup>2)</sup>).

Wordt in den carbostyrlmethylaether de benzolkern iets verzwakt door invoering van NH<sub>2</sub>, dan is weer de pyridinekern de sterkste en gemakkelijk ontstaat 6-methoxypyridine-1.2-dicarbonzuur <sup>3)</sup>).

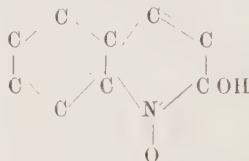
Het oxycarbostyryl <sup>4)</sup> van FRIEDLÄNDER en OSTERMAIER wordt tot orthonitrobenzoëzuur geoxydeerd en dus evenals het carbostyryl aan den stikstofring aange-grepen <sup>5)</sup>).

<sup>1)</sup> KRETSCHY Monatshefte 5 p. 16 seq.

<sup>2)</sup> Dissertatie p. 28 vermeld B. B. XVIII p. 2395.

<sup>3)</sup> FEER en KOENIGS B. B. XVIII p. 2399.

<sup>4)</sup> Hieraan wilde ik gaarne voorloopig de formule



toekennen.

<sup>5)</sup> FRIEDLÄNDER en OSTERMAIER B. B. XIV p. 1920.

De groep  $\text{CH}_3$  op de plaats 2 verzwakt ook de pyridinekern <sup>1)</sup>;

oxydeert men chinaldine in waterige oplossing met kaliumpermanganaat <sup>2)</sup>, dan wordt als oxydatieproduct oxalylanthranilzuur gevormd, (hetgeen wel opmerkelijk is tegenover het gedrag van lepidine en 3-methylchinoline (zie p. 13)).

$\gamma$ -Oxychinaldine (4-oxychinaldine) geeft acetylanthranilzuur <sup>3)</sup>,

3.6-dimethylchinaldine methylacetanthranilzuur <sup>4)</sup>; Toch verkrijgt BÖTTINGER, uit allyluvitoninezuur <sup>5)</sup> (hoewel een chinaldinederivaat) bij voorzichtige oxydatie met alkalische permanganaatoplossing in de koude pyridinetricarbonzuur, eveneens v. MILLER en BRUNNER <sup>6)</sup> uit 4-methylchinaldine een methylpyridinetricarbonzuur.

Ook heeft in 3-broomchinoline van CLAUS en COLLISCHON het broom een verzwakkenden invloed op de pyridinekern waardoor bij oxydatie naast broompyridinecarbonzuur ook oxalylanthranilzuur ontstaat <sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Mogelijk moet dit in verband worden gebracht met buitengewone eigenschappen der  $\alpha$ -methyl pyridinederivaten, welke o. a. zeer gemakkelijk met aldehyden condenseeren (JACOBSEN en REIMER B. B. XVI p. 2602 seq., WALLACH en WÜSTEN. p 2008 seq.) terwijl chinaldine b. v. al bij 100° met phtaalzuuranhydride reageert (EIBNER en MERKEL B. B. XXXV p. 2297).

<sup>2)</sup> DOEBNER en VON MILLER B. B. XV p. 3077.

<sup>3)</sup> CONRAD en LIMPACH B. B. XX p. 951.

<sup>4)</sup> v. MILLER en OHLER B. B. XXIV p. 1910.

<sup>5)</sup> Ann. 263 p. 247.

<sup>6)</sup> B. B. XXIV p. 1913.

<sup>7)</sup> CLAUS en COLLISCHON B. B. XIX p. 2766.

Als oxydatieproduct van het 4.6-dibroomchinoline is geen broomoxalylanthranilzuur aangetoond <sup>1)</sup>.

De overgang van de stikstof van drie- in vijfwaardig schijnt eveneens een verzwakkenden invloed op de pyridinekern uit te oefenen, gelijk CLAUS vond, of, zou men moeten zeggen, heft den verzwakkenden invloed van de stikstof op de benzolkern op; mogelijk doordat de stikstof nu geen aanleiding meer kan geven tot de vorming van een oxyd? Dit bracht v. MILLER er toe, in zure oplossing te oxydeeren (zie p. 18).

Zoo verkrijgen CLAUS en GLYCKHERR uit chinolinebenzylchloride gemakkelijk formylbenzylanthranilzuur <sup>2)</sup> naast benzoëzuur

en geeft

chinoline-aethylbromide <sup>3)</sup> formylaethylanthranilzuur, 7-chloorchinolinemethylchloride in de koude geoxydeerd 3- of 6-chloor-2-methylformylaminobenzol-1-carbonzuur (methylformyl-o-aminochloorbenzoëzuur) naast 4- (of 7) chloor-2.3-diketo-1-methyl-2.3-dihydro-indol (methylpseudochlorisatine) <sup>4)</sup>,

terwijl chinolinephenacylbromide <sup>5)</sup> formylphenacyl-

<sup>1)</sup> CLAUS en KÜTTNER B. B. XIX p. 2884. Hier schijnt dus de broomsubstitutie ook verzwakkend op de benzolkern te werken, tenzij wel broomoxalylanthranilzuur gevormd was, maar onder den invloed van broom in parastand het  $\text{NH}_2$  door OH vervangen en het ontstane broomsalicylzuur verder door oxydatie verbroken is, een vermoeden, dat in mijn eigen werk steun vindt.

<sup>2)</sup> B. B. XVI p. 1283.

<sup>3)</sup> CLAUS en GLYCKHERR B. B. XVI p. 1286.

<sup>4)</sup> LA COSTE en BODEWIG B. B. XVIII p. 428 seq.

<sup>5)</sup> BAMBERGER B. B. XX p. 3342.

anthranilzuur levert, ofschoon het tevens voor 't grootste gedeelte uit elkander valt in chinoline en broom-acetophenon.

Werkt geen verzwakkende invloed op den pyridinering, dan schijnt hij gewoonlijk te blijven bestaan.

Zoo wordt chinoline met alkalische kaliumperman-ganaatoplossing bij kooktemperatuur <sup>1)</sup>, evenals bij 40° <sup>2)</sup>, tot pyridinedicarbonzuur geoxydeerd.

Ook o- en p-toluchinoline geven onder dergelijke om-standigheden pyridinedicarbonzuur <sup>3)</sup>,

eveneens o- en p-nitrochinoline <sup>4)</sup>,

p-broom-chinoline <sup>5)</sup>,

p-broom-ananitrochinoline <sup>6)</sup>, en

$\alpha$ - en  $\beta$ -dinitrochinoline <sup>7)</sup>.

Zoo wordt ook het lepidine onder gelijksoortige om-standigheden eerst tot methylpyridinedicarbonzuur, dit tot pyridinetricarbonzuur geoxydeerd <sup>8)</sup> <sup>9)</sup>,

<sup>1)</sup> HOOGWERFF en W. A. v. DORP B. B. XII p. 747 Rec. I p. 1 en 107.

<sup>2)</sup> KÜNIGS B. B. XII p. 983. SKRAUP Wien. Sitz. ber. LXXXIII (1881) p. 442.

<sup>3)</sup> SKRAUP Monatsh. 2 p. 157 en 162. Wien Sitz. ber. 1881 pag. 452 en 547.

<sup>4)</sup> CLAUS en KRAMER B. B. XVIII p. 1245.

<sup>5)</sup> CLAUS en TORNIER B. B. XX p. 2874.

<sup>6)</sup> CLAUS en ZUSCHLAG Journ. f. pr. Ch. 40 p. 460—464.

<sup>7)</sup> CLAUS en KRAMER B. B. XVIII p. 1247 en 1249.

<sup>8)</sup> HOOGWERFF en VAN DORP Rec. I p. 1 seq. en B. B. XIII p. 1639.

<sup>9)</sup> RIEDEL deelt ter loops mede (B. B. XVI p. 1610), dat ook  $\beta$ -methylechinoline op deze wijze geoxydeerd wordt, maar ik vind nergens de door hem beloofde uitvoerige beschrijving; wel deelen v. MILLER en BRUNNER mede (B. B. XXIV p. 1912), dat het hun

en geeft  $\alpha$ - $\gamma$ -dimethylchinoline een pyridinetricarbon-  
zuur <sup>1)</sup>,  
evenals chinaldinezuur <sup>2)</sup>,  
chinoline- $\beta$ -carbonzuur <sup>3)</sup>,  
en cinchoninezuur (chinoline-4-carbonzuur) <sup>4)</sup>  
Zoo geeft ook flavenol een pyridinetricarbonzuur <sup>5)</sup>.

Over het algemeen vermoed ik dat de groepen OH, NH<sub>2</sub>  
of SO<sub>3</sub>H in de benzolkern, deze nog aantastbaarder  
maken, zoodat de oxydatie tot pyridinedicarbonzuur  
zeer gemakkelijk is. Wij zagen reeds eene dergelijke  
werking van OH op de pyridinekern.

Ongelukkig worden zelden opbrengsten gegeven, waar-

---

slechts gelukte oxaalzuur en koolzuurgas hieruit te verkrijgen. DOEBNER  
en v. MILLER lezen (B. B. XVIII p. 1643) naar mijne meening RIEDEL's  
mededeeling foutief, waar zij meenen dat hij  $\beta$ -methylchinoline met  
chroomzuur aangetast heeft. Ik lees dat hij dit met kaliumperman-  
ganaat aantastte, evenals hij begon lepidine met kaliumpermanganaat  
te oxydeeren maar later eerst tot chroomzuur overging om het tus-  
schenproduct, chinolinecarbonzuur, te verkrijgen. Hij zegt toch op  
p 1610 l. c.: „während beim Lepidin zuerst der Benzolkern ange-  
griffen wird (wat alleen met kaliumpermanganaat gebeurt) und dann  
erst die Methylgruppe, giebt  $\beta$ -Methylbenzochinolin in erster Linië  
 $\beta$ -Benzochinolinecarbonsäure und diese geht dann bei weiterer Oxy-  
dation unter Sprengung des Benzolkerns in die Tricarbonsäure über.“

<sup>1)</sup> VON MILLER B. B. XXIV p. 1913.

<sup>2)</sup> VON MILLER en BRUNNER B. B. XXIV p. 1917.

<sup>3)</sup> RIEDEL B. B. XVI p. 1615.

<sup>4)</sup> SKRAUP B. B. XII p 2332. HOOGEWERFF en VAN DORP B. B.  
XIII p. 152.

<sup>5)</sup> BESTHORN en FISCHER B. B. XVI p. 70.

door men hieromtrent besluiten zou kunnen trekken. Zoo vind ik alleen, dat 8-oxychinoline 49% der theorie pyridinedicarbonzuur geeft <sup>1)</sup>, wat beter is dan de 34% uit chinoline en de 34.7% uit o-toluchinoline, de eenige der voorgaande stoffen, waarvan de opbrengst gemeld is;

en dat chinoline-8-sulfonzuur 72% der theorie pyridinedicarbonzuur oplevert <sup>2)</sup>.

Een vreemd verschijnsel vertoont het oxychinoline-sulfonzuur van LA COSTE en VALEUR <sup>3)</sup>, wat naar zij meenen eens een weinig pyridinedicarbonzuur gaf, terwijl het met kaliumpermanganaat en verschillende andere oxydatiemiddelen in den regel geheel verbrand werd.

Ik zou uit dit laatste bijna meenen op te mogen maken, dat een der beide substituenten zich in de pyridine-kern bevond en deze ook verzwakte, zoodat beide ringen zeer aantastbaar waren geworden; dan zou het vermeende pyridinedicarbonzuur geen pyridinedicarbonzuur geweest zijn.

Geen opbrengsten vind ik vermeld bij

8-oxychinolinecarbonzuur S. P. 280° hetwelk pyridinedicarbonzuur oplevert <sup>4)</sup>,

<sup>1)</sup> FISCHER en RENOUF B. B. XVII p. 756.

<sup>2)</sup> FISCHER en RENOUF B. B. XVII p. 756.

<sup>3)</sup> B. B. XX p. 103.

<sup>4)</sup> LIPPMANN en FLEISSNER B. B. XIX p. 2470. Wien. Sitz. ber. 1887 p. 69.

bij 8-oxy-4-carbonzuurorthoxycinchoninezuur dat pyridinetricarbonzuur geeft <sup>1)</sup>).

bij 6-methoxychinoline-4-carbonzuur (cinchoninezuur)<sup>2)</sup>.

bij 7-oxy-6-aminochinoline, waaruit pyridinedicarbonzuur ontstaat <sup>3)</sup>);

evenmin bij dithio-oxychinolinecarbonzuur, dat ook tot pyridinedicarbonzuur geoxydeerd wordt <sup>4)</sup>.

Ook de naphtochinolinen en phenanthrolinen (4-10-naphth-isodiazinen) schijnen, voorzoover met kaliumpermanganaat geoxydeerd, alle pyridinederivaten te geven.

$\alpha$ -Naphtochinoline geeft  $\alpha$ -phenylpyridinedicarbonzuur <sup>5)</sup>,

$\beta$ -naphtochinoline  $\beta$ -phenylpyridinedicarbonzuur <sup>6)</sup>.

$\beta$ -Naphtochinolinesulfonzuur geeft  $\beta$ -phenylpyridinedicarbonmonosulfonzuur en  $\beta$ -pyridinephenyleenketonsulfonzuur <sup>7)</sup>.

$\beta$ -Naphtochinaldine geeft weinig orthophtaalzuur naast waarschijnlijk methylphenylpyridinedicarbonzuur, maar in hoofdzaak naphtochinolinecarbonzuur <sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> WEIDL en COBENZL Wien. Sitz. ber. 1880, p. 1007.

<sup>2)</sup> SKRAUP Wien. Sitz. ber. 1881 p. 622.

<sup>3)</sup> FISCHER en RENOUF B. B. XVII p. 1646.

<sup>4)</sup> LIPPMANN en FLEISSNER Monatshefte 1888 p. 299.

<sup>5)</sup> SKRAUP en COBENZL Monatshefte 4 (1883) p. 463.

<sup>6)</sup> SKRAUP en COBENZL Monatshefte 4 (1883) p. 442.

<sup>7)</sup> IMMERHEISER B. B. XXII p. 405 en 409.

<sup>8)</sup> SEITZ B. B. XXII p. 257 seq.

$\alpha$ -Cinnamenyl- $\alpha$ -naphthocinchoninezuur geeft in de koude  $\alpha$ -naphtochinoline- $\alpha$ - $\gamma$ -dicarbonzuur in de warmte  $\alpha$ -phenyleenpyridineketondicarbonzuur <sup>1)</sup>,  
 $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -naphthocinchoninezuur 2-6-diphenylpyridine-2<sup>2</sup>-3-4-tricarbonzuur naast  $\alpha$ -phenylpyridine-phenyleenketoncarbonzuur <sup>2)</sup>,  
 phenanthroline geeft veel phenanthrolinezuur naast weinig chinolinezuur <sup>3)</sup>.

In de plaats van kaliumpermanganaat gebruikten ULLMANN en J. BEX UZBACHIAN <sup>4)</sup> calciumpermanganaat en verkregen met zeer goede opbrengsten, in overeenstemming met den regel van CLAUS (zie blz. 12), uit chinolinium-methylsulphaat het methylformylanthranilzuur en uit chinolinium-broomaethylaat formylaethylaminobenzoëzuur. Voegt men bij deze oxydatie calciumcarbonaat toe, dan is men zeker in volkomen neutrale oplossing te werken.

### Oxydatie met kaliumpermanganaat in zure oplossing.

Hierbij worden gewoonlijk anthranilzuurderivaten verkregen. VON MILLER <sup>5)</sup> wil dit verklaren, door aan te nemen

<sup>1)</sup> DOEBNER en PETERS B. B. XXIII p. 1234 seq.

<sup>2)</sup> DOEBNER en KUNTZE Ann. 249 p. 123 seq.

<sup>3)</sup> SKRAUP en VORTMANN Monatshefte III (1882) p. 587.

<sup>4)</sup> B. B. XXXVI p. 1806.

<sup>5)</sup> B. B. XIV p. 1900 seq.

dat in dit geval de stikstof zich vijfwaardig gedraagt, evenals in de proeven van CLAUS (zie p. 12).

Zoo geeft aniluvitoninezuur (2-methylchinoline-4-carbonzuur) acetylanthranilzuur <sup>1)</sup> (zie ook p. 11), terwijl in alkalische oplossing BÖTTINGER tricarbopyridinezuur en VON MILLER zelf methylpyridinetricarbonzuur kreeg.

Ook  $\alpha$ -phenylchinoline <sup>2)</sup>,

*o*-toluchinaldine <sup>3)</sup> en

$\alpha$ -aethylchinoline <sup>4)</sup>

geven anthranilzuurderivaten.

Soms gaat de oxydatie gemakkelijk verder en krijgt men oxydatieproducten van het anthranilzuur;

zoo bij chinaldinemetacarbonzuur en  $\alpha$ - $\gamma$ -dimethylchinoline <sup>5)</sup>.

Chinaldine zelf geeft, zoowel bij zure als bij alkalische oxydatie, acetylanthranilzuur <sup>6)</sup>.

---

<sup>1)</sup> V. MILLER en LETTENMAYER B. B. XXIV p. 1922.

<sup>2)</sup> DOEBNER en V. MILLER B. B. XIX p. 1196.

<sup>3)</sup> V. MILLER en R. MEYER B. B. XXIV p. 1909.

<sup>4)</sup> V. MILLER en HENLE B. B. XXIV p. 1910.

<sup>5)</sup> V. MILLER B. B. XXIV p. 1904.

<sup>6)</sup> DOEBNER en V. MILLER B. B. XIX p. 1195.

### Oxydatie's met andere oxydatiemiddelen.

Van de oxydatie met chroomzuur geeft v. MILLER <sup>1)</sup> een kritisch overzicht naast zijne beschouwingen over de oxydatie met kaliumpermanganaat. Hij wijst er op, hoe chroomzuurmengsel in het algemeen alleen de zijketen oxydeert, maar benzol- en pyridinekern onaangetast laat, tenzij zeer verzwakkende groepen zijn ingevoerd.

Chinaldine wordt door chroomzuur geoxydeerd tot chinaldinezuur <sup>2)</sup>,

$\alpha$ -aethylchinoline eveneens <sup>3)</sup>;

lepidine <sup>4)</sup>,

cinchonine <sup>5)</sup> en

$\gamma$ -aethylchinoline tot cinchoninezuur <sup>6)</sup>;

$\beta$ -methylchinoline <sup>7)</sup> en

$\beta$ -aethylchinoline tot  $\beta$ -chinolinecarbonzuur <sup>8)</sup>;

$\alpha$ -aethyl- $\beta$ -methylchinoline tot  $\beta$ -methylchinoline-carbonzuur <sup>9)</sup>,

$\alpha$ -normaalpropyl- $\beta$ -aethylchinoline tot  $\beta$ -aethylchinoline-carbonzuur <sup>10)</sup>;

<sup>1)</sup> B. B. XXIII p. 2252 seq. en B. B. XXIV p. 1900.

<sup>2)</sup> DOEBNER en VON MILLER B. B. XVI p. 2472, B. B. XV p. 3075.

<sup>3)</sup> REHER B. B. XIX p. 2992.

<sup>4)</sup> HOOGWERFF en VAN DORP Ann. 173 p. 76, Rec. I p. 1 seq.

<sup>5)</sup> SKRAUP B. B. XII p. 230; KÖNIGS B. B. XII p. 97.

<sup>6)</sup> REHER B. B. XIX p. 3000.

<sup>7)</sup> DOEBNER en VON MILLER B. B. XVIII p. 1643.

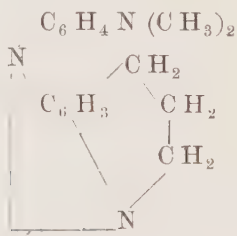
<sup>8)</sup> RIEDEL B. B. XVI p. 1613.

<sup>9)</sup> DOEBNER, v. MILLER en KUGLER B. B. XVII p. 1715.

<sup>10)</sup> MYRTIL KAHN B. B. XVIII p. 3368.

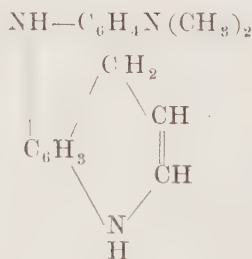
metatoluchinoline tot metachinolinecarbonzuur <sup>1)</sup>.  
 Bij naphtochinoline gaf het geen resultaat <sup>2)</sup>.

Van tetrahydrochinolinëderivaten is het zoutzure tetrahydrochinoline, met zoutzuur aminodimethylaniline gemengd, door kaliumdichromaatoplossing in de koude geoxydeerd <sup>3)</sup>, waarbij een indamine ontstaat, waaraan LELLMANN en BOYE de formule



toekennen.

Dit gaat langzaam in eene leukobase over naar zij meenen



<sup>1)</sup> SKRAUP en BRUNNER Wien. Sitz. ber. XCIII pag 641.

<sup>2)</sup> SKRAUP en KOBENZL Monatsh. 4 (1883) p. 436 seq.

<sup>3)</sup> LELLMANN en BOYE B. B. XXIII p. 1376.

Als oxydatiemiddelen vond ik verder nog gebruikt:

*Nitrobenzol*,

dat bij 100° tetrahydrochinoline tot chinoline naast eene teerachtige massa oxydeert<sup>1)</sup>, analoog aan de oxydatie van piperidine met nitrobenzol tot pyridine<sup>2)</sup>.

*Salpeterzuur*,

waarmede chinaldine tot nitrochinolinecarbonzuur ge-oxydeerd en genitreerd werd<sup>3)</sup>, dichinoline zonder resultaat<sup>4)</sup> aangetast werd,

en chinolinedisulfid ( $C_9H_5NS$ )<sub>2</sub> misschien nicotine-zuur opleverde<sup>5)</sup>.

Dit vond ik voor mij evenwel geen geschikt oxydatie-middel; omdat ik mij, zoo ik als oxydatieproduct een nitrolichaam mocht vinden, nooit zeker zou voelen, dat ik de nitrogroep niet bij de oxydatie ingevoerd had.

Het *waterstofperoxyd* werd door WOLFFENSTEIN, die er eerst piperidine, met succes over verschillende tusschenproducten, mede geoxydeerd had tot glutaarzuur en er ook coniïne en pipecoline mede aantastte<sup>6)</sup>, ook bij tetrahydrochinoline geprobeerd, evenwel zonder resultaat, hoewel met succes bij tetrahydro-isochinoline<sup>7)</sup>.

*Kwikzouten* zijn door TAFEL<sup>8)</sup> gebruikt om tetrahydro-

<sup>1)</sup> LELLMANN en REUSCH B. B. XXII p. 1389.

<sup>2)</sup> LELLMANN en GELLER B. B. XXI p. 1921.

<sup>3)</sup> DOEBNER B. B. XV p. 3075.

<sup>4)</sup> WEIDEL Wien. Sitz. ber. LXXXIV p. 452.

<sup>5)</sup> EDINGER B. B. XXIX p. 2455.

<sup>6)</sup> B. B. XXVI p. 2991. B. B. XXVIII p. 1459. B. B. XXV p. 2777.

<sup>7)</sup> MAASS en WOLFFENSTEIN B. B. XXX p. 2189 seq.

<sup>8)</sup> B. B. XXV p. 1619 seq. B. B. XXVII p. 824 seq.

derivaten' in de niet gehydreerde basen om te zetten.

*Kwikacetaat* in  $H_2O$  oxydeert op 130 à 150° tetrahydrochinoline met goede resultaten tot chinoline; 3-methyltetrahydrochinoline gaf 50% 3-methylchinoline; 1-methyltetrahydrochinoline 60% 1-methylchinoline; tetrahydrochinaldine 41% chinaldine; tetrahydrochinoline-8-carbonzuur gaf slechts zeer weinig chinolinecarbonzuur daar zich kooldioxyd onder de reactieomstandigheden afsplitste.

*Kwikoxyde* werkt op gelijke wijze; verhit men een mengsel van  $HgO$  met tetrahydrochinoline, dan destilleert chinoline af, terwijl een groot deel der stof verharst; ook bij koken in xylol treedt oxydatie op, in hoofdzaak, tot amorphe producten.

*Koperacetaat* werkt op het tetrahydrochinoline als kwikacetaat <sup>1)</sup>.

*Zilverzouten* werken ook op tetrahydrochinoline, zoo reduceert tetrahydrochinoline zilvernitraat al in de koude.

*Zilveracetaat* oxydeert tetrahydrochinoline niet tot chinoline.

Wordt *zilveroxyd* droog met de base samengewreven dan treedt dikwijls al in de koude de reactie onder vuurverschijnselen in.

## Resultaten der oxydatie van dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan.

Voor de constitutie bepaling kon ik nu uitgaan of van het dinitro-urethaan zelf of van dinitrotetrahydrochinoline. Daar ik evenwel na de opgave van SCHOTTEN en SCHLÖ-

<sup>1)</sup> TAFEL B. B. XXV p. 1620.

MANN <sup>1)</sup> vermoedde, dat ik dit laatste niet uit het urethaan zou kunnen verkrijgen, zag ik hiervan eerst af. Toen ik later vond, dat mijn vermoeden onjuist was en ik het mij gemakkelijk uit het urethaan verschaft, trok ik de oxydatie hiervan ook binnen den kring van mijn onderzoek en vond nu, dat dit met goede opbrengsten tot het 6.8-dinitrochinoline te oxydeeren is. Dit gaf een tweede afdoend bewijs voor de plaatsen der nitrogroepen, nadat deze reeds uit de oxydatieproducten van het urethaan gebleken waren, terwijl ook uit de analyse van het dinitrotetrahydrochinoline vrij afdoende bleek, dat ik met een tetrahydrochinolinederivaat, niet met een dinitrodihydrochinoline, te doen had, dat één % waterstof minder bevatten moest. Ik had hierbij dus de mogelijkheid, dat de oxydatie over dinitrochinoline als af te scheiden tusschenproduct verliep, verwezenlijkt, iets wat bij het urethaan niet wel mogelijk was, indien niet onder den invloed van de oxydatiemiddelen de rest  $\text{CO}_2$   $\text{C}_2\text{H}_5$  zich eerst afsplitste.

De oxydatie van het dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan had ik begonnen in alkalische oplossing, niet volgens de methode van v. MILLER <sup>2)</sup> in zwak zure of neutrale, daar ik deze nog niet gevonden had. Omdat het dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan in de warmte zeer slecht, in de koude niet in water oploste, roerde ik steeds, tenzij ik het mengsel liet koken. Om dit te laten koken,

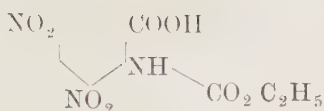
<sup>1)</sup> B. B. XXIV p. 3700.

<sup>2)</sup> B. B. XXIV p. 1900 seq.

plaatste ik de kolf waarin het zich bevond, ten einde het hevige stooten te vermijden, in eene chloorcalciumoplossing, welke verhit werd. Ik druppelde dan de kaliumpermanganaatoplossing voorzichtig toe, tot ze merkbaar slechter verbruikt werd. Dit constateerde ik door kleine hoeveelheden der vloeistof in een capillairbuisje op te zuigen en op een ongeglazuurd wit bord uit te blazen. Hierdoor was eene geringe hoeveelheid kaliumpermanganaat zeer goed waarneembaar.

Bij deze oxydaties verkreeg ik evenwel nooit eenig resultaat. Ik moest met buitengewone kwantiteiten kaliumpermanganaat oxydeeren om aan het einde geen gedeelte van mijn urethaan onveranderd terug te vinden. Oxydeerde ik met minder kaliumpermanganaat, dan gelukte het mij toch niet iets anders dan oxaalzuur als oxydatieproduct aan te toonen.

Eenmaal slechts verkreeg ik bij het uittrekken van het bruinsteen met alcohol behalve onaangeprepen urethaan eenige weinige roode naalden, S.P. 160°, welke zeer sterk geleken op dinitrotetrahydrochinoline. Waren zij dit, dan zou men de slechte resultaten dezer oxydatie misschien kunnen verklaren, door aan te nemen, dat het urethaan hierin ontleed wordt en dat het dinitrotetrahydrochinoline, evenals het tetrahydrochinoline zelf, bijna geheel tot oxaalzuur geoxydeerd wordt (zie p. 9). Toen ik naderhand vond, dat de beide nitrogroepen in den benzolring staan, achtte ik het niet onmogelijk, dat zij de slechte resultaten bewerkten, doordat zij aan den benzolring een te sterk negatief karakter geven, zoodat een oxydatieproduct als het te verwachten



secundair amide zou zijn van aethylkoolzuur en van de zure phenolfunctie van 3.5-dinitro-2-hydroxy-1-phenylcarbonzuur (dinitrosalicylzuur) en dus in de alkalische oplossing tot dit zuur, koolzuurgas, alcohol en ammoniak uiteen zou kunnen vallen. Het dinitrosalicylzuur moest, meende ik, dan zeer gemakkelijk verder geoxydeerd worden.

Dat ik bij bijna volkomen neutrale oxydatie, verkregen door toevoegen van magnesiumsulphaat om mogelijk ontstaand alkali weg te nemen, geen goede resultaten verkreeg, komt mij minder verklaarbaar voor. Ik ontkleurde hierbij, op een temperatuur van 90° à 100° in ongeveer 1 uur 20' met 1 gram dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan eene oplossing van 3 gr. kaliumpermanganaat in 100 cc. water, die langzaam toegedruppeld werd en kon 200 m.gr. dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan onveranderd terugwinnen. Ik berekende hieruit, dat 11 à 12 atomen zuurstof per mol. verbruikt waren, wat overeen zou kunnen komen met eene oxydatie tot dinitro-anthranilzuur. Dit is evenwel zelfs in de warmte vrij moeielijk in water oplosbaar; ik had het dus moeten vinden, als het ontstaan was.

Met de oxydatie in verdund zure oplossing kreeg ik eenige resultaten en mogelijk kan zij bij goede uitvoering uitmuntende opbrengsten geven. Ik werkte ze evenwel niet verder uit, daar zij dezelfde uitkomsten scheen te geven als eene

andere oxydatiemethode, die ik onderwijl tot vrij groote volmaaktheid gebracht had. Ik had namelijk gemeend, dat mogelijk de oxydatie in alkalische oplossing slecht verliep, omdat hierin de oxydatieproducten gemakkelijk zouden oplossen en dus veel beter aantastbaar waren dan de te oxydeeren stof; hierom loste ik ook eens een proefje in sterk zwavelzuur op en voegde uit een buret voorzichtig verdunde kaliumpermanganaatoplossing toe. Het resultaat was eene opbrengst van 3<sup>0</sup>/<sub>100</sub> zeer fijne witte naaldjes S. P. 204°, uiterst moeielijk in water of verdund zwavelzuur oplosbaar, zeer goed oplosbaar in ammoniakhoudend water en verdunde alkaliën, die door hun volumineus voorkomen de eerste maal bij eene opbrengst van 30 m.g. reeds zeer goed te verzamelen waren.

Door verandering der omstandigheden kwam ik ten slotte tot de volgende behandeling. Een gewichtsdeel dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan wordt opgelost in een mengsel van 10 gewichtsdeelen zwavelzuur, 4 gewichtsdeelen water en ongeveer 14 gewichtsdeelen azijnzuur. Hieraan worden in de koude 1<sup>2</sup>/<sub>3</sub> gewichtsdeelen vast kaliumpermanganaat toegevoegd, waarna het mengsel geschud wordt; er vormen zich in de vloeistof terstond de reeds genoemde fijne naaldjes, welke den volgenden dag met het gevormde bruinsteen afgetitreerd en van het bruinsteen gezuiverd worden door wasschen met zwaveligzuuroplossing. De opbrengst kwam tot op 60 gewichtsprocent, maar was door oorzaken, die ik niet kon ophelderen, nog altijd eenigermate wisselvallig. Toen besloot ik, het kaliumpermanganaat door chroomzuur te vervangen. Het oxydatieproduct was mij nl. voorgekomen een dinitro-ortho-aminocarboxaethylhydrokaneel-

zuur (dinitrobenzol-1-aethyl- $\beta$ -carbonzuur-2-aminomierenzure aethylester) te zijn; de oxydatie verliep hier dus onder verbreking van den stikstofring, dien ik in navolging van BAMBERGER <sup>1)</sup> als aliphatische verzadigde zijketen opvatte, waarom ik meende dat chroomzuur het meest aangewezen oxydatiemiddel zou zijn. Ik gebruikte dit evenwel in dezelfde oplossing en veranderde deze niet naar het gewone chroomzuurmengsel. Nu verkreeg ik eene opbrengst van 70 gewichtsprocent of 63 % der theorie dinitro-ortho-amino-carboxaethylhydrokaneelzuur.

Tevens kon ik, wanneer ik de oxydatievloeistof indampte tot het azijnzuur verjaagd was, een bijproduct afzonderen, hetwelk een dinitro-anthranilzuur bleek te zijn, volgens S. P. en oplosbaarheid identiek met het 3.5-dinitro-anthranilzuur (benzol-2-amino-3.5-dinitro-1-carbonzuur) van SALKOWSKY <sup>2)</sup>, dat ik ter vergelijking ook synthetisch bereidde. Ik ontleedde het verder tot dinitrosalicylzuur van HÜBNER <sup>3)</sup>, waarmede het in S. P. overeenstemde, terwijl ook een mengsel ervan met het synthetisch dinitrosalicylzuur hetzelfde S. P. had. Hierdoor was de plaats der nitrogroepen bepaald en behoefde ik voor de plaatsbepaling het aminocarboxaethyldinitrohydrokaneelzuur (benzol-1-aethyl- $\beta$ -carbonzuur-2-aminomierenzure aethylester) niet verder af te breken.

<sup>1)</sup> B. B. XXIV p. 1897.

<sup>2)</sup> Ann. 173 p. 45.

<sup>3)</sup> Ann. 195 p. 45.

De nitrogroepen bevonden zich dus in de benzolkern van het tetrahydrochinoline op de plaatsen 6 en 8<sup>1)</sup>.

Dat de nitrogroepen, zoo zij zich in de benzolkern bevinden, werkelijk op deze plaatsen staan, zou men met de opvattingen van BAMBERGER<sup>2)</sup>, allicht verwachten.

Deze plaatsen toch, worden door de nitrogroepen gezocht in verschillende anilinederivaten, welke ontstaan door vervanging van waterstof aan de stikstof<sup>3)</sup>. Ook als een waterstofatoom door de resten  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  of  $\text{COOCH}_3$  vervangen is zooals bij phenylaminomierenzuren en phenylmethylaminomierenzuren esters<sup>4)</sup>; men zou dus meenen dat deze resten geen andere richting aan de nitrogroepen geven.

<sup>1)</sup> Eenigszins vreemd hierbij is, dat WALTER (B. B. XXV p. 1268 seq.) meent aangetoond te hebben, dat in zijn dinitrobenzoyltetrahydrochinaldine, verkregen door de werking van salpeterzuur op benzoyltetrahydrochinaldine de beide  $\text{NO}_2$  groepen in orthostanden opzichte van elkander staan. Hij toont dit aan met de reactie van LADENBURG (B. B. XXI p. 590—601), welke evenwel volgens LELLMANN, (Ann. 228 p. 253) geen absolute, slechts kwantitatieve verschillen oplevert voor de diaminobenzolen. Hij maakt n.l. uit de dinitroverbinding de zoutzuren diaminoverbinding en laat hierop in de warmte benzaldehyd inwerken, waarbij rijkelijk zoutzuur optreedt; ook de reactie met rhodaan ammonium (LELLMANN Ann. 228 p. 248) stemt hiermede overeen. LELLMANN B. B. XV p. 2146 en 2839.

<sup>2)</sup> Ann. 257 p. 1 seq. B. B. XXIII p. 1138.

<sup>3)</sup> Zoo bij de direkte nitreering van het dimethylaniline (o a. B. B. SCHUSTER en PINNOW XXIX p. 1053) en het acetanilide GALLINEK B. B. XXX p. 1910 zoo bij den overgang van het methylacetanilide in dinitromethylaniline en van het aethylacetanilide in dinitro-aethylaniline door koking met verdunde zuren (NORTON en ALLEN B. B. XVIII p. 1996—1999).

<sup>4)</sup> v. ROMBURGH Rec. X p. 135—143 en Verslagen Kon. Akad. 1900—1901 p. 443.

Is ook een waterstof naast de stikstof door een koolwaterstofrest vervangen, dan brengt deze rest hierin geen verandering, zooals wij zien bij de omlegging van 1-methyl-2-methylnitramino-5-nitrobenzol in 1-methyl-2-methylamino-3.5-dinitrobenzol en van 1-methyl-2-methylnitraminobenzol in 1-methyl-2-methylamino-5-nitrobenzol <sup>1)</sup>.

Dat hier de vervanging van een waterstofatoom aan de stikstof door COOR eenig verschil zou maken, behoeven wij na het voorgaande niet te verwachten, dus konden wij meenen bij nitreering van tetrahydrochinoline-aethylurethaan (1.2.3.4-tetrahydrochinoline-1-carbonzure aethylester) ook o-paradinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan (1.2.3.4-tetrahydro-6.8-dinitro-1-chinolinecarbonzure aethylester) te verkrijgen, gelijk ook mijne proeven bevestigen <sup>2)</sup>.

Naast de overeenstemming van twee afbraakproducten met het bekende 3.5-dinitro-anthranilzuur en 3.5-dinitrosalicylzuur zouden mogelijk meerdere bewijzen, ook uit de werking van alkaliën op dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan of zijne afbraakproducten te vinden zijn.

Op polynitroverbindingen werken n.l. alcoholische of waterige alkaliën, ammoniak, of aniline in hoofdzaak op twee wijzen.

<sup>1)</sup> BAMBERGER B. B. XXX p. 1255.

STOERMER meent (B.B. XXXI p. 2522) naar analogie, dat zich even eens 1-nitrotetrahydrochinoline omlegt tot 6-nitrotetrahydrochinoline en 8-nitrotetrahydrochinoline.

<sup>2)</sup> Hiermede komt evenwel niet overeen dat mono-aethylorthotolidine in veel zwavelzuur genitreerd (GNEHM en BLUMER Ann. 304 p. 103) in hoofdzaak de metanitroverbinding geeft. Men verlieze ook niet uit het oog, dat menigmaal de plaats waarheen de nitrogroepen zich begeben door den aard der nitreeringsmiddelen gewijzigd wordt.

Zoo wordt naast het optreden van cyaankalium of kaliumoxalaat <sup>1)</sup> óf eene nitrogroep door eene groep OH, OCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub> of NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> vervangen óf wel de nitrogroepen worden gereduceerd tot azoxyverbindingen en hierbij schijnt de volgende regel te gelden. In orthoverbindingen wordt, tenzij andere groepen dit bemoeilijken <sup>2)</sup> ééne nitrogroep zeer gemakkelijk vervangen en er ontstaat zeer weinig of geen <sup>3)</sup> azoxyverbinding.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 13 p. 488 B. B. V p. 408, B. B. IX p. 1826.

<sup>2)</sup> 1.4-Dimethyl-2.3-dinitrobenzol (NÖLTING en GEISSMANN B. B. XIX p. 145) gaat met NH<sub>3</sub> zeer moeilijk in 1.4-dimethyl-2-amino-3-nitrobenzol over, eerst bij 150°.

<sup>3)</sup> 1.2-Dinitrobenzol gaat door 2 uren op 100 à 110° gebracht te worden of 10 weken te staan met alcoholische ammoniak in 1-nitro-2-aminobenazol over (LAUBENHEIMER B. B. XI p. 1155 en IX p. 1828). Met methylalcohol en kaliumhydroxyd eenige uren op het waterbad staande, levert het bijna 98 % der theorie 1-nitro-2-oxymethylbenzol. Zoo met kaliumhydroxyd in aethylalcohol 75½ % der theorie 1-nitro-2-oxyaethylbenzol (LOBRY DE BRUYN Rec. II p. 236 seq.).

1-Chloor-3.4-dinitrobenzol geeft met waterige natriumhydroxydoplossing S.G. 1.13 gedurende drie uur gekookt 1-chloor-3-oxy-4-nitrobenzol (B. B. IX p. 1826) met aniline in de koude korten tijd geschud, geeft het 1-chloor-3-phenylamino-4-nitrobenzol met alcoholische ammoniakoplossing, 4 dagen staande, geeft het 1-chloor-3-amino-4-nitrobenzol (LAUBENHEIMER B. B. XI p. 1155).

2.3.4.6-Tetranitro-1-methylnitraminobenazol geeft met water, methylalcohol of aethylalcohol gekookt 1-methylnitramino-3-oxymethyl-2.4.6-trinitrobenzol en 1-methylnitramino-3-oxyaethyl-2.4.6-trinitrobenzol (VAN ROMBURGH Rec. VIII p. 275 seq.).

Zoo geeft 1-oxy-2.3.4.6-tetranitrobenzol met water gekookt, of met alcoholische ammoniak, of methyl- of aethylalcoholische natriumalcoholaatoplossing in de koude 1-oxy-2.4.6-trinitro-3-oxybenzol, 1-oxy-2.4.6-trinitro-3-aminobenazol, 1-oxy-2.4.6-trinitro-3-oxymethyl-(of oxyaethyl) benzol. (BLANKSMA Rec. XXI p. 254 seq.).

In paraverbindingen is deze substitutie lastiger en er ontstaan hier ook menigmaal azoxyverbindingen <sup>1)</sup>).

In metaverbindingen heeft deze substitutie niet plaats <sup>2)</sup> tenzij door de invoering van nog eene negatieve groep in meta-stand <sup>3)</sup> anders treedt louter reductie tot azoxyverbinding op, eene reactie, welke in verband schijnt te staan

Zoo geeft 1.2.4-trinitrobenzol, 1-oxymethyl-2.4-dinitrobenzol, 1-oxyaethyl-2.4-dinitrobenzol, wanneer het met methyl- of aethylalcohol op 150° behandeld wordt. Ook met natriumcarbonaat anderhalf à twee uur gekookt 1-oxo-2.4-dinitrobenzol (LOBRY DE BRUYN Rec. IX, p. 190 seq.).

<sup>1)</sup> 1.4.-Dinitrobenzol geeft waarschijnlijk een azoxyverbinding zoo de loog sterker is dan 20 %. (LOBRY DE BRUYN Rec. XIII p. 121 seq.); anders met natriumhydroxydoplossing 5 à 6 uur gekookt 1-nitro-4-oxo-benzol; met natriummethylaat of natriumaethylaat gekookt bijna kwantitatief 1-nitro-4-methoxybenzol of 1-nitro-4-aethoxybenzol; met alkoholische ammoniak bij 170° 1-nitro-4-aminobenzol (LOBRY DE BRUYN Rec. XIII p. 129 en 132).

<sup>2)</sup> 1.3-Dinitrobenzol met 10 % natronloog 7 à 8 uur gekookt geeft 3.3'-dinitro-azoxybenzol (LOBRY DE BRUYN Rec. XIII p. 118). 1.3-Dinitro-4-oxo-benzol met 27 % ammoniak 16 uur op 175° werd niet onder vervanging van een nitrogroep door NH<sub>2</sub> veranderd evenmin 1.3-dinitro-4-oxo-5-methylbenzol met 27 % ammoniak 20 uur op 175—185°, evenmin 1.3-dinitro-2.5-dioxybenzol met 27 % ammoniak 20 uur op 185°, evenmin 1.3.5-trinitro-2.4-dioxybenzol met 27 % ammoniak op 190° (BARR B. B. XXI p. 1541).

<sup>3)</sup> 1.3.5-trinitrobenzol geeft in kouden alcohol met een paar drop-pels geconcentreerde kaliloog groene kristallen, welke met water bijna oogenblikkelijk 3.5. 3'.5'-tetranitro-azoxybenzol geven. (LOBRY DE BRUYN Rec. XIV, p. 89—94).

Verder geeft het met natriummethylaat eenige dagen in de koude staande 1.3-dinitro-5-oxymethylbenzol. (Rec. IX, p. 208). Met natriumcarbonaat gekookt 1.3-dinitro-5-oxo-benzol naast de azoxyverbinding met zeer verdunde natriumaethylaat in de koude 3.5-dinitro-1-oxo-aethylbenzol (LOBRY DE BRUYN Rec. XIII p. 150 seq.).

met de bekende oxydeerbaarheid van polynitroverbindingen tot phenolen en de mogelijkheid voor nitro-verbindingen om zouten te geven <sup>1)</sup>.

Ik stelde geen nader onderzoek in deze richting in, maar voorloopig zou ik uit het gedrag van het inwendig amide van het dinitro-aminohydrokaneelzuur (6.8-dinitro-2-keto-1.2.3.4-tetrahydrochinoline) bij koking met waterige alkali-oplossing, waarbij ik wel bruine harsen, naast dinitro-ortho-oxyhydrokaneelzuur ( $\beta$ -[dinitro-2-oxy]phenylpropionzuur) maar geen nitrodioxyhydrokaneelzuur verkreeg, opmaken, dat ook de verhouding tot alkaliën voor den stand der beide nitrogroepen in meta ten opzichte van elkander pleit.

Nadat dus de plaats der nitrogroepen bepaald was, bleef mij nog over te bewijzen dat werkelijk geen waterstof aan de kern onttrokken was. Ik meende dit al hieruit te mogen afleiden, dat bij een uiterst voorzichtige nitratie geen nitreuse dampen zichtbaar worden. Ook de analyse van het dinitro-tetrahydrochinoline-aethylurethaan wees hierop, maar door de zwaarte van het molecuul onduidelijk. Voldoende is dit evenwel aangetoond bij het dinitrotetrahydrochinoline dat een geringer molecuulgewicht heeft.

Ook het feit, dat ik bij mijne oxydatie een dinitro-amino-carboxaethylhydrokaneelzuur verkreeg, is een bewijs.

<sup>1)</sup> VICTOR MEYER B. B. XXVII p. 3155, SHUKOFF B. B. XXVIII p. 1800, LOBRY DE BRUYN Rec. XIV p. 89—94, VICTOR MEYER B. B. XXIX, p. 849.

Uit een dihydrochinolinederivaat kan n.l., zoolang de H aan de stikstof door een rest vervangen blijft, bij oxydatie geen hydrokaneelzuur ontstaan. Nu was wel het molecuul van het dinitro-aminocarboxaethylhydrokaneelzuur wat zwaar om uit de analyse zeer zeker tot een hydrokaneelzuur-derivaat te besluiten, maar het er uit bereide inwendige amide van dinitro-aminohydrokaneelzuur, of dinitrodihydrocarbostyryl, toonde bij de analyse reeds duidelijk geen dinitrocarbostyryl te zijn, terwijl het hieruit verkregen dinitro-oxyhydrokaneelzuur identiek bleek te zijn met het dinitro-melilotzuur <sup>1)</sup> en door het S.P., hetwelk ook na menging der beide stoffen niet veranderde, en door de oplosbaarheid. Ook de analyse ervan gaf niet twijfelachtige resultaten. Hieruit besloot ik, dat ik werkelijk met een dinitro-aminocarboxaethyldihydrokaneelzuur te doen had.

Dit besluit had ik n.l. niet durven trekken uit het mislukken van pogingen om er twee broomatomen aan te addeeren, daar de additie van broom bij een kaneelzuur-derivaat, onder den invloed van andere groepen, zeer moeilijk kan zijn, b.v. bij orthonitrokaneelzuur <sup>2)</sup>.

Evenmin had ik dit besluit durven trekken uit het feit, dat de oplossing van 1 gram van het zuur, als ammoniak-zout in 100 gram water, kaliumpermanganaat zeer langzaam ontkleurde en dat zelfs na een gebruik van 2 gram kaliumpermanganaat, waardoor per mol. zuur meer dan 6 atomen zuurstof beschikbaar waren, nog 380 mgr. onveranderd uit-

<sup>1)</sup> Ann. Suppl. 5 p. 118.

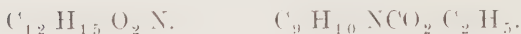
<sup>2)</sup> BAEYER B. B. XIII p. 2254.

gangsproduct terug te winnen was. Wel meende ik bij een niet gehydreerd kaneelzuurderivaat eene snellere oxydatie aan den dubbelen band te moeten vinden, maar ook deze eigenschap kon door andere groepen vermomd zijn.

## Beschrijving der bereide verbindingen.

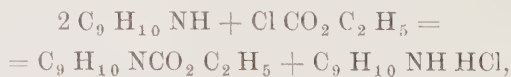
### *1.2.3.4-Tetrahydrochinoline-1-carbonzure aethylester.*

Tetrahydrochinoline-aethylurethaan.



Het tetrahydrochinoline-aethylurethaan was nog nooit bereid. Wel maakten SCHOTTEN en SCHLÖMANN <sup>1)</sup> het tetrahydrochinolinemethylurethaan uit tetrahydrochinoline en chloormierenzure ester. Zij gebruikten dit zóó, als zij het door oplossen in aether, wasschen der aetherische oplossing met zoutzuur, afdampen van den aether, en drogen boven zwavelzuur verkregen.

Het tetrahydrochinoline-aethylurethaan bereidde ik mij volgens de bekende methode. Tetrahydrochinoline werd in aether boven water met de, volgens de vergelijking:



berekende hoeveelheid chloormierenzure ester samengebracht; na afloop der reactie, welke zeer snel onder sterke ver-

<sup>1)</sup> B. B. XXIV p. 3698.

warming verliep, en gedurende welke met water gekoeld werd, werd zooveel natriumcarbonaatoplossing toegevoegd als noodig was voor de in vrijheidstelling van het tetrahydrochinoline uit het gevormde zoutzure zout, en goed geschud.

Daarna werd de helft van de vorige hoeveelheid chloormierenzure ester toegevoegd en dan weer de noodige hoeveelheid natriumcarbonaat; vervolgens weer de helft van de voorafgaande hoeveelheid chloormierenzure ester, en zoo voort, tot de hoeveelheid benoodigde chloormierenzure ester te gering werd; toen schudde ik met een overmaat natriumcarbonaat door, en vergewiste mij dat alle chloormierenzure ester verdwenen was, door een druppel van de vloeistof op mijne hand te brengen en den reuk en de werking der dampen op de oogen na te gaan.

Nu werd, om eene mogelijke overmaat van tetrahydrochinoline te verwijderen, met een weinig verdund zoutzuur doorgeschud totdat de waterige laag op congo zuur reageerde, vervolgens werd met water gewasschen tot neutraal op lakmoes. Daarna werd de aetherische oplossing één nacht op gesmolten natriumsulphaat gedroogd, de aether afgedestilleerd en het resteerende een paar maal in vacuo uit een luchtbad gefractionneerd. Zoo kwam eene waterheldere sterk lichtbrekende vloeistof over, K. P. bij  $\pm 12$  mm.  $168^{\circ}.5$  bij  $\pm 25$  mm.  $181^{\circ}$ , welke in een mengsel van keukenzout en ijs vast werd, om daarna eerst weer bij  $27^{\circ}\text{A}$  <sup>1)</sup> te smelten. De

---

<sup>1)</sup> Voor zoover de smeltpunten met een, volgens ANSCHÜTZ, verkorten thermometer, uit een stel door GERHARDT geleverd, opgenomen waren is dit met een  $\lambda$  aangegeven.

gesmolten massa werd zeer langzaam weder vast, zoodat het mij gelukte uit haar zeer schoone groote kristallen te verkrijgen. Het was mogelijk deze uit azijnzuur om te kristalliseeren waarbij zij zich kleurden. Ook was het mogelijk ze uit aether om te kristalliseeren, maar zonder verlokkende resultaten.

Analyse:

286 m.gr. stof gaven 735.2 m.gr.  $\text{CO}_2$  en 190.3 m.gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
537.9 m.gr. „ „ 34 cc.  $\text{N}_2$  bij  $19^\circ$  en 775.7 m.m.

Gevonden: C 70.11; H 7.39; N 7.25.

Berekend voor  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ : „ 70.24; „ 7.3 ; „ 6.83.

6-(?) Nitro-1.2.3.4-tetrahydrochinoline-1-carbonzure aethylester

Mononitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan



Het mononitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan verkreeg ik eens als bijproduct der bereiding van dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan, toen ik eene azijnzure oplossing van 10 gram tetrahydrochinoline-aethylurethaan bij 20 gram reëel salpeterzuur droppelde in plaats van bij 50 gram, zooals ik gewend was. Ik had de stof geheel opgewerkt als gewoonlijk, door de geheele massa op ijs en natriumcarbonaat uit te gieten. Er vormde zich toen eene eenigszins vaste massa, welke ik zoo goed mogelijk droogde en uit alcohol omkristalliseerde. Eerst zette zich het dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan in kleine gele plaatjes af, daarna kwamen uit de moederloog lange witte naalden.

Daar er nog altijd een groote overmaat van moleculen salpeterzuur ten opzichte van moleculen tetrahydrochinoline-aethylurethaan gebruikt was, ongeveer 65 op 10, schreef ik het bijproduct daaraan toe, dat het gedurende de reactie vrijkomende water het salpeterzuur zoover verdund had, dat dit slechts nog in staat was het tetrahydrochinolineaethylurethaan tot een mononitroproduct, niet tot een dinitroproduct te nitreeren. Ik berekende daarom uit de opbrengst dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan (6,4 gr.) hoeveel water er ongeveer gevormd was vóór deze verdunning optrad, en daar deze hoeveelheid te gering was om ze gemakkelijk direkt aan het salpeterzuur toe te voegen, druppelde ik langzaam zooveel salpeterzuur bij eene (beneden 5° gekoelde) oplossing van het urethaan in azijnzuur als door het, bij de vorming van het nitroproduct vrijkomende water nog voldoende verdund werd, om geen dinitroproduct te vormen. Wanneer ik zoo 8 gram salpeterzuur bij 4 gram tetrahydrochinoline-aethylurethaan, opgelost in 10 gram azijnzuur, voegde, verkreeg ik de beste opbrengst, n.l. nadat ik de massa op natriumcarbonaat en ijs uitgeschonken had en de stof, die zich afscheidde, nadat zij op 100° gedroogd was, uit alcohol omkristalliseerde, 2 gr. witte naalden S.P. 76°.5, (2° beneden het juiste).

De alcoholische vloeistof gaf hierna bij indampen eene groote massa stroop, waaruit ik geen kristalliseerbaar lichaam verkrijgen kon. Ik schreef deze betrekkelijk zeer slechte opbrengst aan de groote oplosbaarheid in verschillende oplosmiddelen toe, eene oplosbaarheid vooral tegenover het dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan zeer groot.

Zoo kwam o.a. uit eene warme oplossing van 1 gr. in 20 c.c. petroleumaether, bij bekoeling slechts 800 mgr. terug — van 1 gr. in een mengsel van 6.5 c.c. azijnzuur en 2 c.c. water, 750 mgr. — van 1 gr. in 4 cc. alcohol (het loste al in 1 cc. op) van 96 % 600 mgr. waaruit men ziet, hoeveel er nog in oplossing bleef.

Het S.P. werd door omkristalliseeren uit alcohol het snelst constant en bereikte  $78^{\circ}.5$  A. De samenstelling baseerde ik, naast de analyse (welke door groot ontploffingsvermogen der stof vrij moeielijk was) op de vorming, blijkbaar als tusschenproduct in de nitratie tot dinitrotetrahydrochinoline, verder daarop dat de stof in alcoholische oplossing met kalium- of natriumaethylaat schijnbaar tot het 6-nitrotetrahydrochinoline van STOERMER (waarover hieronder) ontleed wordt. (Zie ook de analoge ontleding van het dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan).

Analyse:

|       |         |      |       |       |         |                 |    |       |         |                   |
|-------|---------|------|-------|-------|---------|-----------------|----|-------|---------|-------------------|
| 205.9 | m.gr.   | stof | gaven | 433.3 | m.gr.   | CO <sub>2</sub> | en | 103.4 | m.gr.   | H <sub>2</sub> O. |
| 193.2 | „ „ „ „ |      |       | 403.4 | „ „ „ „ |                 |    | 96.8  | „ „ „ „ | .                 |
| 209   | „ „ „ „ |      |       | 437.6 | „ „ „ „ |                 |    | 104.9 | „ „ „ „ | .                 |

Gevonden: C 57.55; H 5.61.

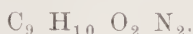
„ 56.8 ; „ 5.57.

„ 57.1 ; „ 5.58.

Berekend voor C<sub>12</sub> H<sub>14</sub> O<sub>4</sub> N<sub>2</sub>: „ 57.6 ; „ 5.6 .

## 6-(?) Nitro-1.2.3.4-tetrahydrochinoline

## Mononitrotetrahydrochinoline.



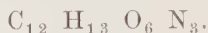
Het mononitrotetrahydrochinoline wordt uit zijn urethaan verkregen door dit in alcohol op te lossen en daarbij de berekende hoeveelheid natrium- of kaliumalcoholaat in alcohol opgelost te voegen. Dan kristalliseert het zeer snel in kleine massieve steenroode kristallen met metaalblauwen glans. S.P.  $159^\circ \text{A}$ . Uit sterke anorganische zuren komt het bij verdunning met water in den vorm van gele naaldjes. Het S.P. is  $4^\circ$  lager dan het S.P. van één der beide door STOERMER <sup>1)</sup> gevonden nitrotetrahydrochinolinen, waarin hij aan de nitrogroep op analogiegronden de plaats 6 toeschrijft. Toch meen ik hier dezelfde verbinding onder handen te hebben. Hij verkrijgt het uit de oplossing in zuren, met water neergeslagen, in gele naalden met blauwen metaalschijn.

Opmerkelijk is, dat  $154.5^\circ$  het S.P. van 6.8-dinitrochinoline evenveel lager ligt dan  $164^\circ$ — $164.5^\circ$  het S.P. van 6.8-dinitrotetrahydrochinoline als  $149^\circ$ — $150^\circ$  het S.P. van 6-nitrochinoline lager ligt dan  $159^\circ$  (volgens mij) het S.P. van 6-nitrotetrahydrochinoline (volgens STOERMER is dit S.P.  $163^\circ$ ).

<sup>1)</sup> B. B. XXXI p. 2537.

*6.8-Dinitro-1.2.3.4-tetrahydro-chinoline-1-carbonzure aethylester.*

*o.p-Dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan.*



Voor de bereiding van het o.p-dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan bracht ik in den beginne 1 gr. tetrahydrochinoline zeer voorzichtig in 5 gr. reëel salpeterzuur, welke met ijs en keukenzout beneden  $-5^\circ$  gekoeld werden. Later verwerkte ik grootere hoeveelheden tegelijk en bracht ik gewoonlijk 10 gr. tetrahydrochinoline-aethylurethaan, opgelost in evenveel azijnzuur, ze zeer langzaam uit een capillair uitgetrokken diazoteertrechter toedruppelende, in een mengsel van 50 gr. salpeterzuur en 50 gr. azijnzuur, hetwelk beneden  $-5^\circ$  gekoeld werd.

De vloeistof kleurde zich hierbij prachtig purper en werd in den zomer, nadat alles toegevoegd was, terstond op natriumcarbonaat en ijs geschonken. In den winter, wanneer de temperatuur buiten beneden  $0^\circ$  was, zette ik ze eerst een geheelen nacht buiten boven zwavelzuur en verkreeg dan steeds de mooiste opbrengsten bijna terstond, na het uitschenken op natriumcarbonaat en ijs, zuiver. Dit kon evenwel zeer goed aan eenige andere oorzaak dan het lange staan gelegen hebben, b.v. de gemakkelijheid om de temperatuur van de vloeistof bij het uitschenken, door dit buiten te doen, beneden  $0^\circ$  te houden. Was de reactie goed verlopen, door voorzichtig werken, dan scheidde zich terstond een geel brokkelig neerslag af, dat een paar maal uit alcohol omgekristalliseerd werd en samengegroeide gele plaatjes vormde. S.P.  $97.5^\circ \text{A}$ .

Zij losten zeer gemakkelijk op in arijnaether en benzol, gemakkelijk in alcohol, arijnzuur, en zwavelzuur en werden hieruit met water weer neergeslagen.

Met kaliumhydroxyd in water gekookt werd het dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan bijna niet aangetast.

Met kalium- of natriumaethylaat in de koude in alcoholische oplossing of met een mengsel van 5 volumina zwavelzuur op 2 water tot op ongeveer 90° verhit werd het ontleed tot het dinitrotetrahydrochinoline van SIMON THOMAS <sup>1)</sup>. Met dit zwavelzuurmengsel ontwikkelden zich boven 100° zwaveligzuurlampen.

De gronden, waarop ik de samenstelling van dit lichaam baseer, zijn in de inleiding uitvoerig besproken.

De analyse leverde de volgende cijfers:

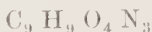
319.5 m.gr. stof gaven 670.9 m.gr. CO<sub>2</sub> en 128.7 m.gr. H<sub>2</sub>O.  
183.9 „ „ „ „ 23 cc. N<sub>2</sub> bij 14° en 767.1 m.m.

Gevonden: C 48.71; H 4.45; N 14.86.

Berekend voor C<sub>12</sub> H<sub>13</sub> O<sub>6</sub> N<sub>3</sub>: „ 48.81; „ 4.41; „ 14.2 .

*6,8-Dinitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoline*

Orthoparadinitrotetrahydrochinoline



Zooals ik reeds mededeelde kon ik dit verkrijgen uit dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan, door dit in een

<sup>1)</sup> Rec. X p. 151.

waterbad met een mengsel van vijf volumina zwavelzuur en twee water te verhitten. Na afloop der reactie, welke zeer langzaam verliep, koelde ik en verdunde met water, waarbij ik een bruinrood neerslag verkreeg, dat ter zuivering uit alcohol omgekristalliseerd werd, zonder dat zijn kleur veel verbeterde. Werd daarentegen het urethaan in alcohol opgelost en iets meer dan de theoretische hoeveelheid kalium- of natriumalcoholaat toegevoegd, dan was soms in zeer korten tijd, schijnbaar met kaliumaethylaat sneller dan met natriumaethylaat, de reactie afgelopen, en hadden zich schoone lange gele naalden afgezet, welke afgefiltreerd en met water gewasschen, totdat het kalium- of natriumcarbonaat weg was, terstond zuiver waren; ten minste het S.P.  $164^{\circ}$ — $164.5^{\circ}$  A kon ik door omkristalliseeren uit alcohol of azijnzuur, waarin de stof in de warmte goed, in de koude bijna niet oplosbaar was, niet meer veranderen.

Het was bij deze bereiding voor eene snelle afscheiding der kristallen bevorderlijk, een enkel kristal eener vorige bereiding toe te voegen. De eerste maal bleef de kristallisatie een 12 uren uit.

Ik verkreeg zoo ongeveer 90 % der theoretische opbrengst, met zwavelzuur slechts  $\pm$  62 %.

Eens dampte ik de alcoholische moederloog, die sterk rood was, in, loste het residu in water op en zuurde met zoutzuur aan, waarop een gering neerslag ontstond, dat uit alcohol omgekristalliseerd, kleine kristallen vormde, een bijproduct, waarmede ik mij verder niet bemoeide.

Het S. P. van het hoofdproduct komt bijna overeen met dat van het dinitrotetrahydrochinoline van SIMON THOMAS

161° 1'); én op de analyse én op de bereiding, naast de oxydatie tot dinitrochinoline, waarover hieronder, grondde ik de samenstelling.

### Analyse:

187.7 m.gr. stof gaven 332.7 m.gr.  $\text{CO}_2$  en 67.7 m.gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

164.1    "    "    "    "    325.2    "    "    "    "    69.5    "    "    "    .

Gevonden: C 48.3 ; H 4.01.

„ 48.15; „ 4.20.

Berekend voor  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$ : „ 48.43; „ 4.00.

### 6,8-Dinitrochinoline.

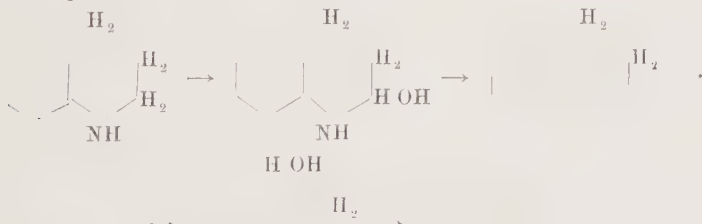
o. p. Dinitrochinoline.



1 Gew.d. dinitrotetrahydrochinoline werd in een mengsel van 10 gewichtsdeelen zwavelzuur en 4 water met 30 azijnzuur in de koude met 0.6 gew.d.  $\text{CrO}_3$  geoxydeerd. Na het einde der reactie, kenbaar, doordat een druppel der vloeistof met water verdund geen neerslag gaf <sup>2)</sup>, werd met  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

<sup>1)</sup> Rec. X p. 151.

2) Mogelijk moet deze reactie opgevat worden als de volgende fasen doorlopende.



geneutraliseerd, waarbij een geel, zandig neerslag ontstond, (opbrengst 0.660 gew.d.) dat eerst uit alcohol met kool en daarna uit water omgekristalliseerd, lange witte naalden vormde S. P. 154.5° A.

Analyse:

200 m.gr. stof gaven 359.8 m.gr. CO<sub>2</sub> en 44.4 m.gr. H<sub>2</sub>O.

193.2 „ „ „ „ 347.1 „ „ „ „ 41.1 „ „ „ .

Gevonden: C 49.06; H 2.41.

„ 49.00; „ 2.36.

Berekend voor C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>: „ 49.30; „ 2.30.

Deze analyse en ook de bereiding wezen op een dinitrochinoline. Nu was het 6.8-dinitrochinoline reeds door LA COSTE en ook door CLAUS gemaakt. Zij komen evenwel niet overeen in hunne opgaven. LA COSTE, die het 't eerst uit o. p-dinitroaniline bereidde volgens de synthese van SKRAUP, kreeg het na herhaald omkristalliseeren als fijne, glanzende, bruine naalden S.P. 149—150° <sup>1)</sup>. CLAUS, die het 't eerst door nitreeren van chinoline verkreeg <sup>2)</sup> bereidde het daarna ook volgens LA COSTE <sup>3)</sup> en verkreeg het ten slotte uit water omgekristalliseerd als microscopische witte naaldjes. S. P. 144°.

Ik besloot het nu ter vergelijking ook volgens LA COSTE te bereiden. Hierbij verkreeg ik met veel moeite zeer weinig der zuivere stof in witte naalden S. P. 154.5°. De zuivering was door de gevormde harsen buitengewoon moeilijk gemaakt.

<sup>1)</sup> B. B. XV p. 561.

<sup>2)</sup> B. B. XVII p. 1244.

<sup>3)</sup> J. Pr. Chem. (2) 53 p. 205.

Zeer goede resultaten verkreeg ik, toen ik om de werking van het glycerine op de nitrogroepen te ontgaan, van slechts iets meer dan de theoretische hoeveelheid glycerine uitging. Als oxydatiemiddel verving ik volgens KNÜPPER,<sup>1)</sup> het nitrobenzol door arseenzuur.

Zoo voegde ik bij elkander

4 gr. dinitro-aniline, 2.9 gr. glycerine S. G., 1.24 en 5.4 gr. arseenzuur met 6 gr. zwavelzuur.

(Had ik per mol. dinitro-aniline 1 mol. glycerine willen nemen, dan had ik ongeveer 2.2 gr. glycerine toe moeten voegen).

Ik verhitte in een luchtbad 4 uur op ongeveer 170°, liet bekoelen en filtreerde af. Het residu trok ik nog een paar maal met sterk zoutzuur uit en vereenigde dit met het filtraat. Deze vloeistof bracht ik in water en neutraliseerde haar met natriumcarbonaat; het daardoor ontstane neerslag werd met veel alcohol en een weinig beenkool ongeveer een 15 minuten gekookt, dan gefiltreerd en het filtraat opnieuw met verse beenkool behandeld en weder gefiltreerd. Daarna kristalliseerden bij bekoeling lange bruine naalden S.P. 153°.5 uit 1.35 gr. Bij indampen leverde mij de moederloog nog 0.35 gr., welke alleen wat sterker gekleurd waren. Het product kristalliseerde ik nog eens uit water om en verkreeg zoo lange witte naalden S.P. 154°.5 A.

Het residu der bereiding loste ik in alcohol op en sloeg het met water neer. Daardoor verkreeg ik nog 0.55 gr. uitgangsmateriaal terug, zoodat mijne opbrengst 50% beliep.

---

<sup>1)</sup> B. B. XXIX p. 703.

Het op deze wijze (en ook het volkomen volgens LA COSTE) bereide dinitrochinoline had dus hetzelfde smeltpunt als dat, wat ik door oxydatie uit dinitrotetrahydrochinoline verkreeg, terwijl ook na menging der beide producten het S.P. niet veranderde.

*β*-[3.5-Dinitro-2-aminomierenzure aethylester] phenylpropionzuur

3.5-Dinitro-2-aminocarboxaethylhydrokaneelzuur



Dit werd in de beste opbrengst verkregen, wanneer één gewichtsdeel 6.8-dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan in 10 gew. deelen zwavelzuur 4 gewichtsdeelen water en ongeveer 14 gewichtsdeelen azijnzuur opgelost in de koude met 1 gew.deel vast chroomzuur geoxydeerd<sup>1)</sup> werd.

<sup>1)</sup> Deze oxydatie verloopt waarschijnlijk onder vorming van 6.8-dinitro-2-oxy-1.2.3.4-tetrahydrochinoline-aethylurethaan, daar de  $\text{CH}_2$  op de plaats 2 het meest onder den invloed der negatieve groep staat, welke gevormd wordt door de stikstof met de daaraan verbonden groepen. Waren hieraan niet zoo sterk negatieve groepen verbonden, dan zou naar mij schijnt ook de  $\text{CH}_2$  op de plaats 4 welke aan de benzolkern gebonden staat, er voor in aanmerking komen, het eerst door oxydatie aangegrepen te worden en mogelijk heeft deze oxydatie ook nog voor een gering gedeelte plaats en ontstaat daardoor het 3.5-dinitro-2-aminobenzoëzuur, dat ik voor 19.5% der theorie als bijproduct verkreeg naast de 63% der theorie van het hoofdproduct.

Ik probeerde nog, om in deze kwestie eenig licht te verkrijgen, het hoofdproduct, dat zich door zijne geringe oplosbaarheid in het oxydatiemengsel bijna aan verdere inwerking onttrekt verder te oxydeeren: zonder resultaat.

De hoeveelheid verbruikt chroomzuur is in staat op 2 moleculen van het dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan ongeveer 9 atomen zuurstof te leveren, terwijl hier theoretisch slechts 4 atomen noodig zijn.

Reeds direkt na de toevoeging van het chroomzuur begint een neerslag van fijne witte naaldjes zich te vormen. Na 24 uur, wanneer alle chroomzuur verbruikt was, filtreerde ik dit neerslag af en waschte het met water, dan was het volkomen wit S.P.  $207^{\circ}\text{A}$ ; door omkristalliseeren uit alcohol of oplossen in ammoniakhoudend water en neerslaan met zoutzuur was dit S.P. niet te veranderen.

Wanneer ik tijdens de reactie verwarmde om sneller tot een einde te komen, dan was menigmaal de verkregen stof licht geel getint en iets lager van S.P. en door omkristalliseeren uit alcohol bijna niet zuiverder van kleur en hooger van S.P. te verkrijgen.

Het gevormde 3,5-dinitro-2-amino-carboxaethyldihydrokaneelzuur was gemakkelijk in sterk zwavelzuur of sterk salpeterzuur oplosbaar en kwam hier bij verdunning met water weer uit. Door sterk salpeterzuur wordt het in de warmte zóó langzaam aangegrepen, dat het hieruit om te kristalliseeren is. Het wordt zeer gemakkelijk in kokenden alcohol opgelost en komt er bij bekoeling in hoofdzaak weder uit; in 100 gr. kokend water lost slechts 75 à 100 mgr. op; het water reageerde zuur op lakmoes. In ammoniakhoudend water lost het in de koude reeds vrij snel op, de oplossing reageert zeer zwak alkalisch op lakmoes. Bij indampen tot droog staat het dan al zijn ammoniak weder af, eene dergelijke oplossing van 1 gr. zuur in 100 cc. ammo-

niakhoudend water, geeft met zilvernitraat een wit kaasachtig neerslag. In chloroform en tetrachloorkoolstof lost het minder gemakkelijk op; hierin met broom samengebracht, blijft het onveranderd en kan weder teruggekregen worden.

Door waterige kaliumpermanganaat-oplossing wordt het  $\beta$ -[3.5-dinitro-2-aminomierenzure aethylester] phenylpropionzuur, in alkali opgelost, vooral bij verhitting snel geoxydeerd, terwijl het in staat is groote hoeveelheden hiervan te ontkleuren; zuurt men ten slotte aan, dan slaat geen reactieproduct neer. Eene oplossing verkregen door 1 gr. in 100 cc. water te suspendeeren en er onder sterk schudden voorzichtig niet meer ammoniak dan noodig was, en een weinig magnesiumsulphaat bij te voegen, reduceerde in de koude, hoewel zeer langzaam, 2 gr. kaliumpermanganaat. Na aanzuren kwam een deel (380 m.gr.) van het uitgangspunct terug, zooals bleek niet alleen uit het smeltpunt maar ook daaruit dat het met sterk zoutzuur verhit hetzelfde ontledingsproduct gaf nl.  $\beta$ -[3.5-dinitro-2-hydroxy] phenylpropionzuur.

Een proefje van 1 gr.  $\beta$ -[3.5-dinitro-2-aminomierenzure aethylester] phenylpropionzuur in 100 cc. azijnzuur met 1.36 gr. chroomzuur 6 uur op een waterbad verhit en toen afgedampt, leverde 610 m.gr. van het uitgangspunct terug.

Met behulp van alcohol en zwavelzuur ontstaat zeer gemakkelijk een ester, waarover later. Hierom en om zijn gedrag tegenover ammoniak hield ik de verbinding voor een zuur.

Bij de smelting had gasontwikkeling plaats, ten slotte bleef een lichaam over dat, na uit alcohol gekristalliseerd

te zijn, het S. P. 172° vertoonde. Dit scheen ook sublimeerbaar; ik ging hier niet nader op in.

Met kali-oplossing gekookt, ontwikkelt zich zeer langzaam  $\text{NH}_3$  en een door omkristalliseeren bijna niet te zuiveren product ontstaat. Met alcohol en zwavelzuur tot op  $\pm 130^\circ$  of met 10% zoutzuur tot op  $\pm 145^\circ$  verhit, wordt het ontleed tot 6.8-dinitro-1.2.3.4-tetrahydro-2-ketochinoline. Bij deze reactie trad geen  $\text{NH}_3$  op, zelfs was dit niet microchemisch met platinchloride aan te toonen.

Analyse:

|       |                  |       |                                    |      |                              |
|-------|------------------|-------|------------------------------------|------|------------------------------|
| 215.9 | m.gr. stof gaven | 350.7 | m.gr. $\text{CO}_2$ en             | 81.1 | m.gr. $\text{H}_2\text{O}$ . |
| 220.0 | „ „ „ „          | 357.9 | „ „ „ „                            | 81.2 | „ „ „ „                      |
| 204.2 | „ „ „ „          | 329.2 | „ „ „ „                            | 77.7 | „ „ „ „                      |
| 221.4 | „ „ „ „          | 360.1 | „ „ „ „                            | 81.4 | „ „ „ „                      |
| 221.6 | „ „ „ „          | 25.6  | cc. $\text{N}_2$ bij $24^\circ$ en | 765  | m.m.                         |
| 202.2 | „ „ „ „          | 23.6  | „ „ „ „                            | 24°  | 759.5 „ „ „                  |

Gevonden: C 44.30; H 4.11; N 13.05.

„ 44.37; „ 4.10; „ 13.07.

„ 43.97; „ 4.20.

„ 44.39; „ 4.09.

Berekend voor  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_3$ : „ 44.00; „ 4.00; N 12.8.

$\beta$ -[3.5-Dinitro-2-aminomierenzure aethylester] phenylpropionzure aethylester.

3.5-Dinitro-2-aminocarboxaethylhydrokaneelzure aethylester



Deze ester werd verkregen door 4.42 gr. van het  $\beta$ -[3.5-dinitro-2-aminomierenzure ester] phenylpropionzuur in onge-

veer 200 cc. alcohol op te lossen, 5 cc. zwavelzuur toe te voegen en in te dampen tot op 100 cc., toen kristalliseerde bij bekoeling de ester vlokkig uit, opbrengst 3.33 gr.; indampen tot op 50 cc. gaf nog 1.06 gr. De ester kristalliseerde het mooist uit eene groote hoeveelheid zeer sterk verdund aceton, waaruit meer dan cm. lange zijdeachtige witte naalden bij bekoeling gevormd werden.

Het S. P. was na de bereiding  $130^{\circ}$ — $132^{\circ}$ ; 3.3 gr. ester uit 60 cc. alcohol omgekristalliseerd gaf een product met S. P.  $134.5^{\circ}$  A dat door nogmaals omkristalliseeren niet hooger werd. In waterige KOH-oplossing loste de ester zelfs in de koude zeer snel op, door aanzuring sloeg het oorspronkelijke zuur neer.

Analyse:

|       |                  |       |                                      |       |                              |
|-------|------------------|-------|--------------------------------------|-------|------------------------------|
| 202.4 | m.gr. stof gaven | 351.3 | m.gr. $\text{CO}_2$ en               | 89.4  | m.gr. $\text{H}_2\text{O}$ . |
| 209.7 | „ „ „ „          | 361.2 | „ „ „ „                              | 91.4  | „ „ „ „                      |
| 199.8 | „ „ „ „          | 345.4 | „ „ „ „                              | 87    | „ „ „ „                      |
| 191.2 | „ „ „ „          | 19.8  | cc. $\text{N}_2$ bij $14^{\circ}$ en | 757.4 | mm.                          |

Gevonden: C 47.34; H 4.91; N 12.25.

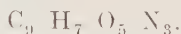
„ 46.98; „ 4.84.

„ 47.15; „ 4.83.

Berekend voor  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{N}_3$ : „ 47.32; „ 4.8 ; „ 11.83.

#### *6.8-Dinitro-1.2.3.4-tetrahydro-2-ketochinoline.*

Dinitrodihydrocarbostyrl



Deze verbinding werd uit  $\beta$ -[3.5-dinitro-2-aminomierenzure aethylester] phenylpropionzuur verkregen, door dit in een

gesloten buis met 10 deelen 10% HCl tot op 150° te verhitten. Bij bekoeling kristalliseerde het dinitro-dihydrocarbostyryl uit en kon afgefiltreerd worden; de opbrengst was ten naastenbij theoretisch. Voor de zuivering kon het dan nog met  $\text{NH}_3$  opl. uitgetrokken worden, waarin het in de koude niet oploste, terwijl het oorspronkelijke zuur dit wel deed. Daarna werd het met beenkool uit eene zeer groote hoeveelheid water omgekristalliseerd; men kan evenwel zonder schade telkens de moederloog gebruiken voor een volgende hoeveelheid; eindelijk werd het omgekristalliseerd uit alcohol, waarin het in de koude zeer moeielijk oplosbaar is, in de warmte ongeveer 1.5 gr. in 150 cc. Zoo verkreeg het een S.P. 177° A zonder ontleding en vertoonde bij de 2de smelting hetzelfde S.P. Het scheen sublimeerbaar volgens een microproefje tusschen twee objectglaasjes en vormde gele plaatjes of naalden.

Uit geconcentreerd salpeterzuur was het zonder verandering om te kristalliseeren.

Geoxydeerd met chroomzuurmengsel volgens LASSAR COHN gaven 500 mgr. met 2 gr.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  na een dag koken 180 mgr. terug met een S.P. 158°—165° dat echter door omkristalliseeren tot het oude S.P. steeg.

Zoutzuur op 180° à 185° was niet in staat er  $\text{NH}_3$  uit te vormen. Dit gelukte mij alleen door koking met KOH opl. (zie het volgende hoofdstuk).

Ammoniak loste het in de koude niet of zeer langzaam op, in de warmte vrij snel.

Werd deze oplossing in de warmte met zoutzuur aangezuurd, dan kristalliseerde de oorspronkelijke stof weer uit;

de koude oplossing gaf, op dezelfde wijze behandeld, geen kristallen.

In het verband der stoffen en vooral om het ontledingsproduct met kali besloot ik, mede op grond der analyse, tot de formule.

Analyse:

177.5 m.gr. stof gaven 293.3 m.gr.  $\text{CC}_2$  en 47.9 m.gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

204.8 „ „ „ „ 341.1 „ „ „ „ 54.9 „ „ „ „ .

Gevonden: C 45.07; H 3.00.

„ 45.41; „ 2.98.

Berekend voor  $\text{C}_9 \text{H}_7 \text{O}_5 \text{N}_3$ : „ 45.6 ; „ 2.95.

„ „  $\text{C}_9 \text{H}_9 \text{O}_6 \text{N}_3$ : „ 42.3 ; „ 3.5 .

*$\beta$ -[3.5-Dinitro-2-hydroxy] phenylpropionzuur*

3.5-Dinitro-2-oxyhydrokaneelzuur

Dinitrohydrocumaarzuur of Dinitromelilotzuur.

$\text{C}_{11} \text{H}_8 \text{O}_7 \text{N}_2$ .

Dit zuur bereidde ik op twee manieren, n.l. uit het dinitro-dihydrocarbostyryl door dit met eene 1.1 normaal  $\text{NaOH}$ -oplossing te koken tot geen  $\text{NH}_3$  meer ontwikkeld werd. Hierbij vulde ik het verdampende water voortdurend aan; na ongeveer een uur was de reactie afgelopen; opbrengst 87%.

De andere bereidingswijze is die van ZWENGER uit melilotzuur en salpeterzuur <sup>1)</sup>.

Hiervoor bereidde ik mij het melilotzuur uit cumaarzuur <sup>2)</sup> of uit cumarine <sup>3)</sup>. De nitratie leidde ik eenigszins anders dan ZWENGER; ik bracht n.l. 2 gr. melilotzuur onder koeling in 3 gr. reëel  $\text{HNO}_3$ , dan werd op het einde de massa plotseling vast, en traden ook vrij groote hoeveelheden nitreusc dampen op. Opbr. 2.2 gr. S. 157°.

Voor zuivering is het goed het zuur met beenkool uit water om te kristalliseeren, daarna met behulp van  $\text{NH}_3$  op te lossen, en in de warmte bariumchloride toe te voegen, waardoor het robijnroode, zeer moeilijk oplosbare bariumzout in massieve kleine naaldjes neerslaat. Hieruit wordt het zuur met kokend verdund zoutzuur weer in vrijheid gesteld. Zoo komt het S.P. tot op 162°.5 à 163° A.

Het zuur smolt, op de beide wijzen verkregen, volkomen gelijk, ook na menging, waarvoor ik nam een mengsel met 15% zuur volgens ZWENGER, met 33%, met 50%, met 67% en met 85%.

Ook stemden de oplosbaarheden bij 65° overeen; van het afbraakproduct vond ik 157, 149 en 150 mgr. in 100 gr. opl. van het zuur volgens ZWENGER 155, 145, 144 mgr. in 100 gr. opl.

Het zuur is vrij sterk oplosbaar in alcohol, ook in de koude, eveneens in waterige  $\text{NH}_3$  oplossing.

<sup>1)</sup> Ann. Spl. 5 p. 118.

<sup>2)</sup> B. B. X p. 286.

<sup>3)</sup> Ann. Spl. 5 p. 122.

## Analyse van het afbraakproduct

185.5 m.gr. stof gaven 285.9 m.gr.  $\text{CO}_2$  en 55.9 m.gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

173.1 „ „ „ „ 264.6 „ „ „ „ 49.9 „ „ „ .

Gevonden: C 41.94; H 3.34.

„ 41.70; „ 3.2 .

Berekend voor  $\text{C}_9 \text{H}_8 \text{O}_7 \text{N}_2$ : „ 42.19; „ 3.1 .

Het bariumzout is gedroogd zeer hygroscopisch, waardoor ik bij een bariumbepaling te weinig barium vond.

2.416 zout gaf 1.3976 gr.  $\text{BaSO}_4$ , of 34.1% Barium, berekend 35.1% Barium.

*3.5-Dinitro-2-aminobenzoëzuur.*

## o-p-Dinitro-anthranilzuur.



Dit zuur verkreeg ik als bijproduct, 19.5% der theorie, bij de oxydatie van 1 gew.d. dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan in eene oplossing van 10 gew. deelen zoutzuur op 4 gew.deelen water en  $\pm 14$  gew.d. azijnzuur met 1 gew.d.  $\text{CrO}_3$  in de koude.

Eens bij eene oxydatie in de warmte bij  $\pm 85^\circ$  verkreeg ik 20 gewichts % of 26% der theorie; ik kon deze gunstige opbrengst evenwel later niet meer bereiken. Om het zuur af te scheiden moest, na afloop der oxydatie, de vloeistof ingedampt worden tot het azijnzuur verdwenen was; bij bekoeeling kwam dan het dinitro-anthranilzuur uit de vloeistof, verontreinigd met iets 3.5-dinitro-2-aminocarboxaethylhydro-

kancelzuur. Hiervan was het gemakkelijk te scheiden door het op te nemen in  $\text{NH}_3$  houdend water, in te dampen tot droog en de gedroogde massa met warm water uit te trekken; nu ging het 3.5-dinitro-2-aminobenzoëzure ammoniumzout in oplossing en het  $\beta$ -[3.5-dinitro-2-aminomierenzureauethylester] phenylpropionzuur bleef terug.

De oplossing liet ik dan bekoelen, filtreerde ze weer af, warmde op en sloeg met zoutzuur het zuur kristallijn neer. S. P.  $264^\circ \text{A}$ .

Het ammoniumzout scheidde zich uit eene geconcentreerde oplossing bij bekoeling in schoone gele naalden af.

Analyse van het zuur:

169.1 m.gr. stof gaven 232.2 m.gr.  $\text{CO}_2$  en 37.5 m.gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

202.9 " " " " 280 " " " " 45 " " " "

167.7 " " " " 27 cc.  $\text{N}_2$  bij  $21^\circ$  en 767 m.m.

132.5 " " " " 21.4 " " "  $19^\circ$  " 766 " " "

Gevonden: C 37.45; H 2.46; N 18.5 .

37.63; " 2.47; " 18.75.

Berekend voor  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3$ : " 37.0 ; " 2.2 ; " 18.5 .

Om deze analyse en het S. P. meende ik het dinitroanthranilzuur van SALKOWSKY <sup>1)</sup> verkregen te hebben.

Ik bereidde mij dit zuur langs den volgenden, in hoofdzaak in de litteratuur aangegeven, weg.

Salicylzuur werd genitreerd met reël  $\text{HNO}_3$  onder koeling en nadat het 30 uur gestaan had in koud water uitgeschonken. Het neerslag behoefde ik ter zuivering niet in

<sup>1)</sup> Ann. 173 p. 45.

het Ba zout om te zetten <sup>1)</sup>, maar kristalliseerde het direkt uit water om. Zoo verkreeg ik lange witte naalden S. P. 172° A; vochtig zijn zij citroengeel.

Analyse:

171.1 m.gr. stof gaven 18.4 cc. N<sub>2</sub> bij 18° en 753.7 m.m.

Gevonden: N 12.32.

Berekend voor C<sub>7</sub> H<sub>4</sub> O<sub>7</sub> N<sub>2</sub>: „ 12.4 .

Om het goede S. P. te verkrijgen, moest het dan zeer sterk gedroogd en tegen vocht beschermd worden. Uit de moederloog sloeg door sterk zoutzuur nog iets ervan neer. Dit 3.5-dinitrosalicylzuur werd met HCl en methyl- of aethylalcohol in zijn bekenden methylester S. P. 127° of aethylester S. P. 99° omgezet. Uit den aethylester kon ik volgens SALKOWSKY door verwarmen met water en Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> het zilverzout niet verkrijgen; beter slaagde ik, wanneer ik in sterk verdunde alcoholische oplossing werkte; hieruit kwam bij bekoeling het Ag zout in schoone lange gele zijdeachtige naalden. Het Ag zout van den methylester bereidde ik volgens SALKOWSKY uit het ammoniumzout door neerslaan met AgNO<sub>3</sub> in waterige oplossing in microscopische naaldjes, uit alcohol omgekristalliseerd vormde het lange naalden. Het was veel minder oplosbaar in alcohol dan het Ag zout van den aethylester, zooals men uit de volgende opgaven zien kan, en ook in water is het zeer weinig oplosbaar: 1 gr. aethylester, 500 mg. Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in ± 40 cc. water en 20 cc. alcohol gekookt gaf bij bekoeling

<sup>1)</sup> HÜBNER Ann. 195, p. 45.

geen kristallisatie. 1 gr. aethylester in 35 cc. water en 5 cc. alcohol met  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  gekookt, gaf 920 m.gr. van het zilverzout.

1.1 gr. methylester waren om te kristalliseeren uit 150 cc. alcohol en 3 cc. water in de warmte, hieruit scheidden zich 600 m.gr. gele zijdeachtige naalden af.

De beide zilverzouten werden volgens SALKOWSKY in de methylaethers omgezet door middel van  $\text{C H}_3\text{J}$ , desnoods met zeer drogen aether als verdunningmiddel, met den gewonen vochtigen aether was dit niet mogelijk. De beide aethers werden volgens SALKOWSKY met waterige  $\text{NH}_3$  opl. in de anthranilzure esters omgezet. Bij den aethylestermethylaether kreeg ik niet, zooals SALKOWSKY aangeeft, als bijproduct dinitro-anthranilzuur, dan tenzij ik langeren tijd met de  $\text{NH}_3$  oplossing kookte, bij den methylestermethylaether kreeg ik uit  $\pm 2.3$  gr. terstond 200 m.gr. dinitro-anthranilzuur naast 1.8 gr. dinitro-anthranilzure ester.

Voor deze omzetting, die ook in de koude al plaats had, gebruikte ik de aetheresters, zonder omgekristalliseerd te zijn, als stroop.

De dinitroanthranilzure esters, zoowel de methylester S. P.  $166^\circ.5$ — $167^\circ.5$  A. als de aethylester S. P.  $133^\circ$  A. worden, hoewel langzaam, door 10% zoutzuur op  $150^\circ$  verzeept tot dinitroanthranilzuur.

Dit zuur vergeleek ik met dat uit dinitrotetrahydrochinoline-aethylurethaan verkregen, zoowel wat betreft het S. P. dat voor beiden gelijk was nl.  $264^\circ$ , als wat hunne oplosbaarheden in water bij  $15^\circ$  aangaat; voor het synthetische product vond ik hier 18 en 18.5 m.gr. in 100 gr.

oplossing, voor het afbraakproduct 18.1 en 18 m.gr. in 100 gr. oplossing.

Ook werd het afbraakproduct door koken met waterige kalioplossing, onder  $\text{NH}_3$ , ontwikkeling, ontleed tot een zuur, dat in S.P.  $172^\circ$  volkomen met het dinitrosalicylzuur uit salicylzuur en salpeterzuur overeenstemde en ook bij menging hiermede niet van S.P. veranderde.

Het was vrij lastig dit dinitrosalicylzuur af te scheiden bij de geringe hoeveelheid, waarmede ik gewerkt had; uit de met zoutzuur aangezuurde reactievloeistof sloeg het niet neer, maar door toevoeging van barytwater verkreeg ik kleine naaldjes, welke in weinig water opgelost door zoutzuur het zuur in kristallen gaven.

*1.2.3.4-Tetrahydrochinoline-1-carbonzure methylester.*

Tetrahydrochinolinemethylurethaan



Deze verbinding is reeds gemaakt door SCHOTTEN en SCHLÖMANN <sup>1)</sup>; zij verkregen haar als gele kristallen aan de lucht vervloeiend. Ik destilleerde haar in vacuo en verkreeg zoo eene waterheldere, kleurloze vloeistof, kokende bij  $172^\circ$  bij 13 mm. druk, welke bij bekoeling vast werd S.P.  $33^\circ$  A.

N-bepaling:

306.9 m.gr. stof gaven 19.8 cc.  $\text{N}_2$  bij  $13^\circ$  en 767 m.m.

N gev. 7.70 ber. 7.35.

<sup>1)</sup> B. B. XXIV p. 3698.

*6.8-Dinitro-1.2.3.4-tetrahydrochinoline-1-carbonzure methylester*

o. p. Dinitrotetrahydrochinolinemethylurethaan.



Deze verbinding is ook al door SCHOTTEN en SCHLÖMANN <sup>1)</sup> uit het tetrahydrochinolinemethylurethaan en rookend salpeterzuur bereid, zij geven het S.P. op als bij 174° liggend, na omkristalliseeren uit alcohol. Ik bereidde haar met reëel salpeterzuur zonder verdunning met azijnzuur en kristalliseerde achtereenvolgens uit benzol met beenkool en azijn-aether om, waarbij ik een S.P. 180°.5—181° vond (ongecorr.).

In alcohol loste de stof vrij moeilijk op. Voor het nitratie-product van 1 gr. tetrahydrochinolinemethylurethaan had ik 125 cc. noodig en verkreeg 900 mgr. terug met een S.P. 177°—178°, dus nog niet zuiver.

Analyse :

|       |                  |       |                               |       |                         |
|-------|------------------|-------|-------------------------------|-------|-------------------------|
| 284   | m.gr. stof gaven | 486.5 | m.gr. CO <sub>2</sub> en      | 95    | m.gr. H <sub>2</sub> O. |
| 311.4 | „ „ „ „          | 534.4 | „ „ „ „                       | 110.3 | „ „ „ .                 |
| 313.3 | „ „ „ „          | 541.3 | „ „ „ „                       | 114.5 | „ „ „ .                 |
| 205.7 | „ „ „ „          | 27    | cc. N <sub>2</sub> bij 24° en | 765   | m.m.                    |

Gevonden: C 46.72; H 3.72; N 14.81.

„ 46.80; „ 3.94.

„ 47.13; „ 4.06.

Berekend voor C<sub>11</sub> H<sub>11</sub> O<sub>6</sub> N<sub>3</sub>: „ 47.0 ; „ 3.9 ; „ 14.9 .

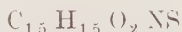
Ik meende nu het dinitrotetrahydrochinoline-methylurethaan wel zijne formule te mogen toekennen, maar over-

<sup>1)</sup> B. B. XXIV p. 3700.

tuigde mij toch nog door het in warmen alcohol op te lossen en er een weinig natriumalcoholaat aan toe te voegen, dat het daardoor evenals het aethylurethaan, het bekende 6,8-dinitrotetrahydrochinoline gaf, dat bij bekoeling uitkristalliseerde.

*1-Phenylsulfon-1.2.3.4-tetrahydrochinoline*

Benzolsulfontetrahydrochinoline.



Ook deze verbinding werd reeds door SCHOTTEN en SCHLÖMANN <sup>1)</sup> bereid en uit alcohol omgekristalliseerd. Zij geven op S.P. 67°. Ik bereidde mij deze ook en verkreeg haar in zware kleurloze naalden S.P. 64°.5—65° A.

Zwavelbepaling:

317.5 m.gr. stof gaven 265.7 m.gr. Ba SO<sub>4</sub>.

Gevonden: S 11.45.

Berekend voor C<sub>15</sub> H<sub>15</sub> O<sub>2</sub> NS: „ 11.72.

*6,8-Dinitro-1-phenylsulfon-1.2.3.4-tetrahydrochinoline*

Benzolsulfon-o.p.-dinitrotetrahydrochinoline



Dit bereidde ik door 1-phenylsulfon-1.2.3.4-tetrahydrochinoline in koud reëel salpeterzuur te brengen. Het vertoonde

<sup>1)</sup> B.B. XXIV p. 3696.

uit benzol omgekristalliseerd een S.P. 215°; mogelijk hadden SCHOTTEN en SCHLÖMANN dit lichaam of een mengsel van dit met een ander onder handen, toen zij gepoogd hadden 1-phenyl sulfon-1.2.3.4-tetrahydrochinoline met salpeterzuur te oxydeeren <sup>1)</sup>).

Het is moeielijk oplosbaar in alcohol, onoplosbaar in petroleumaether, oplosbaar in azijnaether, azijnzuur en aceton.

Bij de bereiding liet ik de massa ook eens op gewone temperatuur komen, er ontwikkelden zich toen roode dampen en ik verkreeg een lichaam, dat ik niet zuiveren kon.

Analyse van het dinitro-1-phenylsulfon-1.2.3.4-tetrahydrochinoline

|       |       |      |       |       |       |                     |         |      |       |                   |
|-------|-------|------|-------|-------|-------|---------------------|---------|------|-------|-------------------|
| 268   | m.gr. | stof | gaven | 487.1 | m.gr. | CO <sub>2</sub>     | en      | 88.5 | m.gr. | H <sub>2</sub> O. |
| 271.8 | „     | „    | „     | 493.5 | „     | „                   | „       | 84.8 | „     | „                 |
| 202.5 | „     | „    | „     | 21.2  | cc.   | N <sub>2</sub>      | bij 21° | en   | 771   | m.m.              |
| 362.9 | „     | „    | „     | 230.9 | m.gr. | BaSO <sub>4</sub> . |         |      |       |                   |

Gevonden: C 49.57; H 3.67; N 12.08; S 8.74.

„ 49.52: „ 3.47.

Berekend voor C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S: „ 49.59; „ 3.58; „ 11.57; „ 8.8 .

De analyses waren met loodchromaat gedaan.

Deze verbinding werd door alcoholische kaliloog zelfs op 100° niet ontleed, dan onder vorming van bruine harsen, maar zeer gemakkelijk toen ik 1 gr. in 4.5 cc. sterk

<sup>1)</sup> B.B. XXIV p. 3698.

zwavelzuur oploste en voorzichtig 1.5 c.c. water toevoegde. Om zeker te zijn dat de reactie afgeloopen was, verhitte ik nog eenigen tijd in een waterbad en verdunde toen met water; het neerslag kristalliseerde ik uit alcohol om: opbrengst 0.43 gr. 6.8-dinitrotetrahydrochinoline S.P.  $164^{\circ}$ — $164^{\circ}.5$ .

Uit deze ontleding besloot ik, in aansluiting met de analyse, tot de samenstelling.

*2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydrochinoline-1-carbonzure methylester.*

Tetrahydrochinaldinemethylurethaan



Dit lichaam dat nog niet bereid was, maakte ik op de beschreven wijze uit tetrahydrochinaldine K. P.  $239^{\circ}$ — $240^{\circ}$  ongecorr. bar. 658 mm.

Het had het S. P.  $42^{\circ}.5$  A.

N bepaling.

323 m.gr. stof gaven 19.8 cc.  $N_2$  bij  $15^{\circ}$  en 754 m.m.

Gevonden N 7.12 ber. 6.85 %.

*1-Phenylsulfon-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrochinoline.*

Benzolsulfontetrahydrochinaldine.



Dit lichaam dat ook nog niet bereid was, maakte ik op de gewone wijze. De reactie scheen zeer langzaam te verlopen. Uit alcohol omgekristalliseerd vormde het kleurlooze kristallen S. P. 109°.5 à 110°.

Analyse:

199.4 m.gr. stof gaven 86.9 m.gr. CO<sub>2</sub> en 104 m.gr. H<sub>2</sub>O.

325.5 „ „ „ „ 257.9 „ „ Ba SO<sub>4</sub>.

Gevonden: C 66.60; H 5.80; S 10.86.

Berekend voor C<sub>16</sub> H<sub>17</sub> O<sub>2</sub> S: „ 66.88; „ 5.91; „ 11.36.



STELLINGEN.



## STELLINGEN.

### I.

De proeven door MICHAEL (B.B. XXXIV p. 918) ter opheldering van PERKIN's kaneelzuursynthese genomen zijn niet afdoende.

### II.

De wet welke KRAFFT (B.B. XXIX p. 1336) opstelt: colloïdale vloeistoffen of oplossingen bevatten de vervloeide stoffen in moleculairen toestand, wordt door zijne toelichtingen en bewijzen niet gerechtvaardigd.

### III.

Ten onrechte heeft RICHTER het dihydrochinoline van CLAUS en HIMMELMAN (B.B. XIII p. 2048) niet waardig gekeurd in zijn lexicon opgenomen te worden.

## IV.

De in de literatuur herhaaldelijk voorkomende opgaven van de temperatuur, waarbij eene verbinding haar kristalwater verliest, zijn van zeer geringe waarde, zoo er niet tegelijk bij opgegeven wordt bij welken druk van den waterdamp gedroogd werd.

## V.

Ten onrechte trekken LOBRY DE BRUYN en STEGER (Rec. XVIII p. 71) uit hunne proeven het besluit dat in 50 procentigen alcohol 1 molecuul natriumhydroxyd in evenwicht is met ongeveer 20 moleculen natriumalcoholaat.

## VI.

De opvatting van BÜLOW (B.B. XXXIII p. 3364), dat in een tweebasisch carbonzuur de sterkst zure groep het moeilijkst koolzuurgas afsplitst, berust vermoedelijk op eene begripsverwarring.

## VII.

Bij de electrolytische reductie van stoffen, welke de electriciteit zelve niet geleiden, oefenen, bij gegeven temperatuur en potentiaalsprong aan de kathode, noch de stof waaruit de kathode gemaakt is, noch de samenstelling van de electrolytische oplossing, noch de stroomdichtheid en de klemspanning, eenen invloed op de reductie meer uit. (Zie o.a. HABER, Z. f. Phys. Chem. XXXII p. 193 seq.).

## VIII.

Het abnorme koken van af  $109^{\circ}$  tot  $160^{\circ}$  van het tetrahydropyridine van WOLFFENSTEIN kan nog op andere wijze, dan hij dit doet, worden verklaard (B.B. XXV p. 2783).

## IX.

Een vergelijkend onderzoek van het piperideïne (tetrahydropyridine) van WOLFFENSTEIN en het (di)piperideïne van LELLMANN en SCHWADERER B.B. XXII p. 1318 is gewenscht.

## X.

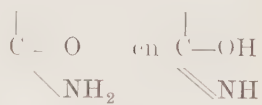
Een onderzoek naar de mogelijkheid, de alkalimetrie met zwavelzuur en lakmoes te vervangen door eene met het zure zout  $KJO_3$   $HJO_3$  en joodkaliumstijfelpapier, zou aan te bevelen zijn.

## XI.

Voor de verklaring van de werking van zwavelwaterstof op waterige oplossingen van koperzouten met een overmaat aan cyaankalium is het niet noodig volgens TREADWELL en VON GIRSEWALD (Zeitschr. f. Anorg. Chem. 38 p. 92 seq.) het bestaan van een zout  $[Cu_2(CN)_6]K_4$  aan te nemen.

## XII.

De aanname van de tautomeere vormen



geeft een goed beeld van de eigenschappen der amiden.







